

明 細 書

ポリアセタール樹脂組成物及びその成形品

技術分野

- [0001] 本発明は、トリオキサンの含有量が著しく低減されたポリアセタール樹脂組成物及びその製造方法、並びに前記樹脂組成物で形成され、溶出トリオキサン量及び／又は揮発性有機化合物量が著しく低減されたポリアセタール樹脂成形品に関する。

背景技術

- [0002] ポリアセタール樹脂には、ポリアセタール樹脂ホモポリマーとポリアセタール樹脂コポリマー（ポリアセタール共重合体）とが知られており、特に、熱安定性に優れるポリアセタール樹脂コポリマーは多くの分野で使用されている。ポリアセタール樹脂コポリマーは、トリオキサンをモノマー原料として、エチレンオキサイド、1, 3-ジオキサラン、ジエチレングリコールホルマール、1, 4-ブタンジオールホルマールなどの環状エーテルや環状ホルマールをカチオン重合触媒の存在下で共重合し、重合後の触媒失活工程、末端安定化工程、安定剤配合工程などの工程を経て製造されている。
- [0003] このような工程を経て得られる重合直後の粗製ポリアセタール共重合体には、未反応のトリオキサンが多量に含まれているが、このような未反応トリオキサンは、洗浄工程、脱揮工程などの精製工程により、通常の使用において実用上問題を生じないレベルまで除去されている。しかしながら、近年、ポリアセタール樹脂の食品用途分野、生活用途分野などへの用途が拡大するにつれて、ポリアセタール樹脂からのトリオキサンの溶出あるいはトリオキサンを含む揮発性有機化合物（VOC）の発生が懸念される場合があり、ポリアセタール樹脂コポリマー中に含まれるトリオキサン、さらにはポリアセタール樹脂成形品からのトリオキサンの溶出量あるいはトリオキサンを含む揮発性有機化合物量をより一層低減することが求められている。
- [0004] また、トリオキサンはホルムアルデヒドの環状3量体であり、トリオキサン自体は比較的安定ではあるものの、熱、酸などの作用によりホルムアルデヒドの潜在的な発生源ともなり得るため、極限まで低減しておくことが望まれている。これまでにポリアセタール樹脂中のホルムアルデヒド量またはその成形品から発生するホルムアルデヒド量

の低減された樹脂組成物及び成形品に関して、酸化防止剤や塩基性窒素化合物などの安定剤の配合技術により種々の改良がなされている。例えば、(1)ポリアセタール樹脂とグリオキシルジウレイド化合物とを含むポリアセタール樹脂組成物[特開平10-182928号公報(特許文献1)]、(2)ポリアセタール樹脂と、環状窒素含有化合物(クレアチニンなどのグリコシアミジン又はその誘導体)とを含むポリアセタール樹脂組成物[特開平11-335518号公報(特許文献2)]、(3)ポリアセタール樹脂と、ポリアルキレングリコール、脂肪酸エステル、脂肪酸アミドおよび脂肪酸金属塩から選択された少なくとも1種の加工安定剤と、尿素又はその誘導体及びアミジン誘導体から選択される少なくとも1種の抑制剤とを含むポリアセタール樹脂組成物[特開平12-26704号公報(特許文献3)]、(4)ポリアセタール樹脂と、軟質ポリマーのコアと硬質ポリマーのシェルとを有するコアシェルポリマーと、尿素又はその誘導体及びアミジン誘導体から選択される少なくとも1種の抑制剤とで構成されているポリアセタール樹脂組成物[特開平12-26705号公報(特許文献4)]、(5)ポリアセタール樹脂の粉粒体と、尿素類及びアミジン類から選択された少なくとも1種の活性水素含有化合物で構成された抑制剤とが共存したポリアセタール樹脂組成物[特開平12-44769号公報(特許文献5)]、(6)ポリアセタール樹脂と、 pK_a が3.6以上のカルボキシル基含有化合物とを含むポリアセタール樹脂組成物[特開2000-239484号公報(特許文献6)]、(7)ポリアセタール樹脂と、アイオノマー樹脂と、尿素又はその誘導体及びアミジン誘導体から選択された少なくとも1種の抑制剤とで構成されているポリアセタール樹脂組成物[特開2000-239485号公報(特許文献7)]、(8)ポリアセタール系樹脂と、変性フェノール樹脂(フェノール類と塩基性窒素含有化合物とアルデヒド類との縮合物)とで構成されているポリアセタール系樹脂組成物[特開2002-212384号公報(特許文献8)]、(9)ポリアセタール樹脂と、ヒンダードフェノール系化合物と、トリアジン環を有するスピロ化合物と、加工安定剤及び耐熱安定剤から選択された少なくとも1種とで構成されたポリアセタール樹脂組成物[特開2003-113289号公報(特許文献9)]などが知られている。

[0005] しかし、このような従来のポリアセタール樹脂組成物やその成形品では、トリオキサンの溶出量あるいはトリオキサンを含む揮発性有機化合物量を高いレベルで低減す

ることは困難である。また、発生するホルムアルデヒド、特に、成形品から発生するホルムアルデヒド量を大きく低減させることは困難である。

特許文献1:特開平10-182928号公報(請求項1)

特許文献2:特開平11-335518号公報(請求項1)

特許文献3:特開平12-26704号公報(請求項1)

特許文献4:特開平12-26705号公報(請求項1)

特許文献5:特開平12-44769号公報(請求項1)

特許文献6:特開2000-239484号公報(請求項1)

特許文献7:特開2000-239485号公報(請求項1)

特許文献8:特開2002-212384号公報(請求項1)

特許文献9:特開2003-113289号公報(請求項1)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] 従って、本発明の目的は、トリオキサンの溶出量あるいはトリオキサンを含む揮発性有機化合物量を著しく低減できるポリアセタール樹脂組成物、その製造方法、及びポリアセタール樹脂成形品を提供することにある。

[0007] 本発明の他の目的は、ホルムアルデヒドの発生を極めて低レベルに抑制できるポリアセタール樹脂組成物、その製造方法、及びポリアセタール樹脂成形品を提供することにある。

[0008] 本発明のさらに他の目的は、溶出するトリオキサン量、トリオキサンを含む揮発性有機化合物量の低減及びホルムアルデヒドの発生抑制に加えて、さらに、耐候(光)安定性、耐衝撃性、(低)光沢性、摺動性、機械物性などの特性が一層向上したポリアセタール樹脂組成物、その製造方法及びポリアセタール樹脂成形品を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上記の目的を達成する為、鋭意検討を行なった結果、特定のトリオキサン含有量を有するポリアセタール樹脂と、特定の安定剤(ホルムアルデヒド抑制剤など)とを組み合わせることにより、ポリアセタール樹脂組成物(およびその成形品)

からのトリオキサン溶出量及びトリオキサンを含む揮発性有機化合物量を著しく低減できること、さらには、ポリアセタール樹脂として、特定の末端基構成からなるポリアセタール共重合体を用いると共に安定剤をホルムアルデヒド抑制剤で構成することにより、前記樹脂組成物（およびその成形品）からのホルムアルデヒドの発生をも著しく抑制できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0010] すなわち、本発明のポリアセタール樹脂組成物は、ポリアセタール樹脂と、酸化防止剤、ホルムアルデヒド抑制剤、加工安定剤及び耐熱安定剤から選択された少なくとも一種の安定剤とで構成されたポリアセタール樹脂組成物であって、前記ポリアセタール樹脂中のトリオキサン含有量が100ppm以下（好ましくは50ppm以下、さらに好ましくは10ppm以下）である。前記ポリアセタール樹脂（特に、ポリアセタール共重合体又はポリアセタールコポリマー）は、溶媒処理及び／又は加熱処理によりトリオキサン含有量が低減されたポリアセタール樹脂であってもよい。具体的には、ポリアセタール樹脂は、ポリアセタール樹脂に対する貧溶媒による溶媒処理、及び加熱処理から選択された少なくとも1つの処理によりトリオキサン含有量が低減されたポリアセタール樹脂であってもよい。前記溶媒処理において、溶媒は、ポリアセタール樹脂に対する貧溶媒であり、かつトリオキサンに対する良溶媒であるのが好ましい。前記加熱処理としては、空気通気加熱処理、不活性ガス通気加熱処理、加熱水蒸気処理、及び真空加熱処理から選択された少なくとも1種の加熱処理などが挙げられる。前記樹脂組成物において、好ましいポリアセタール樹脂には、80℃以上の加熱下での水媒体又はアルコール含有水媒体処理によりトリオキサン含有量が低減されたポリアセタール共重合体、80℃以上の加熱下での塩基性水媒体処理によりトリオキサン含有量が低減されたポリアセタール共重合体などが含まれる。

[0011] さらに、前記樹脂組成物において、好ましいポリアセタール樹脂には、特定の末端基量を有するポリアセタール樹脂（ポリアセタール共重合体）も含まれる。このようなポリアセタール樹脂は、例えば、(i) ヘミホルマール末端基量が1.2mmol/kg以下であり、ホルミル基末端基量が1.2mmol/kg以下であるポリアセタール共重合体、(ii) 不安定末端基量が0.5重量%以下であるポリアセタール共重合体などであってもよい。なお一層より好ましいポリアセタール樹脂は、(iii) ヘミホルマール末端基量が0.

7mmol/kg以下であり、ホルミル基末端基量が1mmol/kg以下であるポリアセタール共重合体、(iv)不安定末端基量が0.4重量%以下であるポリアセタール共重合体などであってもよい。

[0012] 前記酸化防止剤には、ヒンダードフェノール系化合物およびヒンダードアミン系化合物から選択された少なくとも1種などが含まれる。前記ホルムアルデヒド抑制剤は、塩基性窒素化合物(特に、アミノトリアジン系化合物、グアニジン系化合物、尿素系化合物、ヒドラジン系化合物、アミノ酸系化合物、アミノアルコール系化合物、イミド系化合物、イミダゾール系化合物及びアミド系化合物から選択された少なくとも1種の塩基性窒素化合物)、活性メチレン基含有化合物、およびポリフェノール化合物から選択され、かつ活性水素原子を有する少なくとも1種の化合物で構成されていてもよい。好ましい態様では、前記ホルムアルデヒド抑制剤は、メラミン系化合物、グアナミン系化合物、クレアチニン系化合物、ビウレア系化合物、環状尿素系化合物、カルボン酸ヒドラジド系化合物、及びポリアミド系化合物から選択された少なくとも1種の塩基性窒素化合物で構成されていてもよい。また、前記加工安定剤には、長鎖脂肪酸又はその誘導体、ポリオキシアルキレングリコール及びシリコーン系化合物から選択された少なくとも1種の化合物などが含まれる。前記耐熱安定剤は、有機カルボン酸又は有機カルボン酸金属塩、アルカリ又はアルカリ土類金属化合物、ホスフィン系化合物、ハイドロタルサイト及びゼオライトから選択された少なくとも1種であってもよい。好ましいポリアセタール樹脂組成物には、前記ポリアセタール樹脂(特にトリオキサン含有量が100ppm以下のポリアセタール共重合体)と、酸化防止剤と、ホルムアルデヒド抑制剤と、加工安定剤と、耐熱安定剤とで構成されたポリアセタール樹脂組成物であって、前記ポリアセタール樹脂(特にトリオキサン含有量が100ppm以下のポリアセタール共重合体)100重量部に対して、酸化防止剤0.005〜3重量部、ホルムアルデヒド抑制剤0.001〜20重量部、加工安定剤0.01〜5重量部、および耐熱安定剤0.001〜5重量部の割合で含むポリアセタール樹脂組成物などが含まれる。

[0013] 本発明のポリアセタール樹脂組成物は、さらに、耐候(光)安定剤、耐衝撃性改良剤、光沢性制御剤、摺動性改良剤、着色剤及び充填剤から選択された少なくとも1種の添加剤を含んでいてもよい。耐候(光)安定剤には、ベンゾトリアゾール系化合物

、ベンゾフェノン系化合物、芳香族ベンゾエート系化合物、シアノアクリレート系化合物、シュウ酸アニリド系化合物、ヒドロキシフェニル-1, 3, 5-トリアジン系化合物、およびヒンダードアミン系化合物から選択された少なくとも1種の化合物などが含まれる。また、耐衝撃性改良剤は、熱可塑性ポリエステル、熱可塑性ポリウレタン、アクリル系コアシェルポリマー、及びスチレン系エラストマーから選択された少なくとも1種などであってもよい。また、光沢性制御剤には、アクリル系樹脂及びスチレン系樹脂から選択された少なくとも1種などが含まれる。前記摺動性改良剤としては、オレフィン系ポリマー、シリコン系樹脂及びフッ素系樹脂から選択された少なくとも1種の化合物などが例示できる。なお、ポリアセタール樹脂組成物は、トリオキサン含有量が100ppm以下であるポリアセタール共重合体のペレットと、少なくともホルムアルデヒド抑制剤又はホルムアルデヒド抑制剤を含むマスターバッチとが共存していてもよい。

[0014] 本発明のポリアセタール樹脂組成物は、前記ポリアセタール樹脂[特に、トリオキサン含有量が100ppm以下のポリアセタール樹脂(ポリアセタール共重合体)]と、酸化防止剤、ホルムアルデヒド抑制剤、加工安定剤及び耐熱安定剤から選択された少なくとも一種の安定剤とを混合することにより製造できる。例えば、本発明のポリアセタール樹脂組成物は、(i) 前記ポリアセタール樹脂(例えば、トリオキサン含有量が100ppm以下のポリアセタール樹脂)と、少なくともホルムアルデヒド抑制剤とを、脱揮口を有する押出機で熔融混合する方法であって、前記熔融混合過程において、水及びアルコール類から選択された少なくとも1種の加工助剤を添加し、前記脱揮口から揮発成分を脱揮除去する方法、(ii) 前記ポリアセタール樹脂(例えば、トリオキサン含有量が100ppm以下のポリアセタール樹脂)と、酸化防止剤、ホルムアルデヒド抑制剤、加工安定剤及び耐熱安定剤から選択された少なくとも一種の安定剤とを混合する方法であって、少なくともホルムアルデヒド抑制剤を押出機のサイドフィードロからフィードして混合する方法、(iii) 前記ポリアセタール樹脂(例えば、トリオキサン含有量が100ppm以下のポリアセタール樹脂)とホルムアルデヒド抑制剤とを押出機で熔融混合する方法であって、平均滞留時間(熔融混練時間)が300秒以下である方法、(iv) 前記ポリアセタール樹脂[特に、トリオキサン含有量が100ppm以下のポリアセタール樹脂(ポリアセタール共重合体)]と酸化防止剤、ホルムアルデヒド抑制剤、加

工安定剤及び耐熱安定剤から選択された少なくとも一種の安定剤とを押出機により溶融混合し、押出してペレットを調製した後、さらに、得られたペレット状組成物に対して、前記溶媒処理及び／又は加熱処理を行う方法、(v)これらの方法を組み合わせる方法などにより製造できる。

- [0015] 本発明は、前記ポリアセタール樹脂組成物で構成されたポリアセタール樹脂成形品も包含する。この樹脂成形品は、トリオキサン溶出量が極めて低減されており、蒸留水で2時間還流加熱抽出処理したときのトリオキサン溶出量は、成形品1kg当り10mg以下(好ましくは5mg以下、さらに好ましくは1mg以下)程度である。さらに、本発明のポリアセタール樹脂成形品は、トリオキサンを含む揮発性有機化合物量が極めて低減されており、120℃、5時間の加熱条件下(ドイツ自動車工業会規格VDA277に準拠した評価条件)で発生する揮発性有機化合物量がアセトン換算値で成形品1g当たり15 μ g以下(好ましくは10 μ g以下、さらに好ましくは5 μ g以下)程度である。また、本発明のポリアセタール樹脂成形品は、ホルムアルデヒドの発生量が著しく低減されており、例えば、(1)温度80℃で24時間密閉空間で保存した時、発生ホルムアルデヒド量が成形品の表面積1cm²当り1.0 μ g以下、及び／又は(2)温度60℃、飽和湿度の密閉空間で3時間保存した時、発生ホルムアルデヒド量が成形品の表面積1cm²当り1.2 μ g以下である。前記成形品は、食品用部品、自動車部品、電気・電子部品、建材・配管部品、生活・化粧品用部品、医用部品及び写真用部品から選択された少なくとも1種の部品などであってもよい。

発明の効果

- [0016] 本発明では、トリオキサン含有量が低いポリアセタール樹脂と、安定剤(酸化防止剤、ホルムアルデヒド抑制剤、加工安定剤、耐熱安定剤など)とを含んでいるので、ポリアセタール樹脂組成物及びその成形品からのトリオキサンの溶出量及びトリオキサンを含む揮発性有機化合物量を極めて低レベルに抑制できる。また、トリオキサン含有量の低いポリアセタール樹脂に、少量のホルムアルデヒド抑制剤を添加することにより、ポリアセタール樹脂組成物及びその成形品からのホルムアルデヒドの発生量を低レベルに抑制できるため、周辺環境(作業環境、使用環境など)を大きく改善できる。さらに、耐候(光)安定剤、耐衝撃性改良剤、光沢性制御剤、摺動性改良剤、着

色剤、充填剤などの配合により、トリオキサン溶出量及びトリオキサンを含む揮発性有機化合物量(及びホルムアルデヒド発生量)を極めて低レベルに保ちつつ、耐候(光)性、耐衝撃性、(低)光沢性、摺動性などの物性が向上したポリアセタール樹脂組成物及びその成形品を得ることができる。

発明の詳細な説明

[0017] 本発明の樹脂組成物は、特定のトリオキサン含有量のポリアセタール樹脂と、安定剤とで構成されている。

[0018] [ポリアセタール樹脂]

本発明で使用するポリアセタール樹脂は、樹脂中のトリオキサン含有量(又は遊離のトリオキサン含有量)が極めて小さい樹脂である。トリオキサン含有量は、ポリアセタール樹脂中、100ppm以下(0〜100ppm、例えば、0.0001〜100ppm)、好ましくは50ppm以下(0〜50ppm、例えば、0.01〜50ppm)、さらに好ましくは10ppm以下(0〜10ppm、例えば、0.05〜10ppm)程度である。

[0019] なお、「トリオキサン含有量」とは、ポリアセタール樹脂(ポリアセタールコポリマー)1gをヘキサフルオロイソプロパノール(HFIP)10mLに溶解し、アセトン40mLに再沈処理を行い、このアセトン溶液をGC/MS法を利用して定量可能なポリマーの品質に関する指標であり、ポリアセタール樹脂に対して、mg/kg(ppm)の単位で表すことができる。

[0020] ポリアセタール樹脂は、オキシメチレン基($-\text{OCH}_2-$)のみを構成単位とするポリアセタール単独重合体であってもよいが、通常、オキシメチレン基(特に、トリオキサン由来のオキシメチレン基)を主たる構成単位とし、このオキシメチレン基以外に他のコモノマー単位を含有するポリアセタールコポリマー(又はポリアセタール共重合体)である。コポリマーにおいて、コモノマー単位には、炭素数2〜6程度(好ましくは炭素数2〜4程度)のオキシアルキレン単位(例えば、オキシエチレン基($-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$)、オキシプロピレン基、オキシテトラメチレン基など)が含まれる。コモノマー単位の含有量は、少量、例えば、ポリアセタールコポリマー全体に対して、0.01〜20モル%、好ましくは0.03〜15モル%(例えば、0.05〜10モル%)、さらに好ましくは0.1〜10モル%程度の範囲から選択できる。

- [0021] ポリアセタールコポリマーは、二成分で構成されたコポリマー、三成分で構成されたターポリマーなどであってもよい。ポリアセタールコポリマーは、ランダムコポリマーの他、ブロックコポリマー、グラフトコポリマーなどであってもよい。また、ポリアセタール樹脂は、線状のみならず分岐構造であってもよく、架橋構造を有していてもよい。さらに、ポリアセタール樹脂の重合度、分岐度や架橋度も特に制限はなく、熔融成形可能であればよい。ポリアセタール樹脂は単独又は2種以上を任意の割合で含むブレンド物であってもよい。
- [0022] ポリアセタールコポリマーは、アルデヒド類(トリオキサン、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒドなど)などのオキシメチレン基を構成するモノマーと、共重合成分とを重合させることにより製造できる。アルデヒド類は単独で又は2種以上組み合わせてもよい。アルデヒド類は、通常、少なくともトリオキサンで構成することが多く、トリオキサン単独で構成してもよい。
- [0023] 共重合成分としては、環状エーテル(エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキシド、スチレンオキシド、シクロヘキセンオキシド、1, 3-ジオキサランなど)、環状ホルマール(ジエチレングリコールホルマール、1, 4-ブタンジオールホルマールなど)などのオキシC₂₋₄アルキレン基単位を構成するモノマーなどが例示できる。さらに、共重合成分として、アルキル又はアリーलगリシジルエーテル(例えば、メチलगリシジルエーテル、エチलगリシジルエーテル、フェニलगリシジルエーテル、ナフチलगリシジルエーテルなど)、アルキレン又はポリオキシアルキレングリコールジグリシジルエーテル(例えば、エチレングリコールジグリシジルエーテル、トリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ブタンジオールジグリシジルエーテルなど)、アルキル又はアリーलगリシジルアルコール、環状エステル(例えば、 β -プロピオラクトンなど)、ビニル化合物(例えば、スチレン、ビニルエーテルなど)を使用することもできる。共重合成分は、単独で又は2種以上組み合わせてもよい。
- [0024] なお、本発明のポリアセタールコポリマーにおいては、分子量調整剤として公知の連鎖移動剤、例えば、メチラールのような両末端にアルコキシ基を有する低分子量アセタール等を任意の量共存させ、分子量(メルトインデックス)を調節することができる。

- [0025] ポリアセタール樹脂のメルトインデックス(メルトフローレート)は、例えば、0.1～100g/10分、好ましくは0.5～80g/10分、さらに好ましくは1.0～50g/10分程度であってもよい。
- [0026] また、本明細書において、「ポリアセタール樹脂」とは、種々の添加剤を予め含むポリアセタール樹脂を包含する意味に用いる。すなわち、ポリアセタール樹脂は、後述する各種添加剤を予め含有する安定化されたポリアセタール樹脂を使用してもよい。添加剤としては、例えば、酸化防止剤、ホルムアルデヒド抑制剤(特に塩基性窒素化合物)、加工安定剤、耐熱安定剤、耐候安定剤、着色剤などが例示できる。添加剤は単独で又は2種以上組み合わせてポリアセタール樹脂に予め含有されていてもよい。これらの添加剤のうち、酸化防止剤(ヒンダードフェノール系化合物、ヒンダードアミン系化合物など)、塩基性窒素化合物(特に、アミノトリアジン系化合物、ポリアミド系樹脂、架橋ポリ(メタ)アクリル酸アミド共重合体など)、加工安定剤[特に、長鎖脂肪酸エステル(C₁₄₋₃₄ 長鎖脂肪酸エステルなど)、長鎖脂肪酸アミド(C₁₄₋₃₄ 長鎖脂肪酸アミドなど)、ポリオキシアルキレングリコールなど]、耐熱安定剤(アルカリ(土類)金属有機カルボン酸塩、アルカリ土類金属酸化物、アルカリ土類金属水酸化物などのアルカリ土類金属化合物、ホスフィン系化合物など)が好ましい。このような安定化されたポリアセタール樹脂は、通常、粉粒体(特に、ペレット)として使用する場合が多い。
- [0027] なお、ポリアセタール樹脂が添加剤を予め含む場合、添加剤(各添加剤)の添加量(含有量)は、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、例えば、0.0001～1重量部、好ましくは0.001～0.8重量部、さらに好ましくは0.01～0.7重量部程度であってもよい。
- [0028] 本発明のポリアセタール樹脂の製造方法は、最終的なポリマー特性指標として、特定のトリオキサン含有量(例えば、100ppm以下)のポリアセタール樹脂を製造できれば特に限定されない。一般的には、製造プロセスの選択およびその製造条件の最適化、あるいはこれらの製造方法を組み合わせることにより製造できる。製造プロセスとしては、例えば、米国特許2989509号公報、米国特許3174948号公報、米国特許3318848号公報、特開昭59-227916号公報、特開昭60-1216号公報、特開昭60-60121号公報、特開昭60-63216号公報、特開昭63-101410号公報、特開

平1-170610号公報、特開平2-29427号公報、特開平2-43212号公報、特開平4-65412号公報、特開平7-70267号公報、特開平7-90037号公報、特開平8-73549号公報、特開平9-59332号公報、特開平9-241342号公報、特開平10-101756号公報、特開平10-168144号公報、特開平10-182772号公報、特開平11-60663号公報、特開平11-124422号公報、特開2003-26745号公報、特開2003-26746号公報、WO94/09055号公報、WO95/02625号公報、WO95/02626号公報、WO95/25761号公報、WO95/27747号公報、WO96/13534号公報、WO03/085016号公報、WO03/085017号公報、WO03/085018号公報に記載の製造方法などを参照できる。

- [0029] 上記例示の一般的なポリアセタール樹脂の製造プロセス(又はその組合せ)に加えて、ポリアセタール樹脂中のトリオキサンを精密に除去する処理工程を行うことにより、トリオキサン含量を低減するのが有利である。すなわち、本発明で使用するポリアセタール樹脂(特に、ポリアセタール共重合体又はポリアセタールコポリマー)は、溶媒処理(又は溶出処理)や加熱処理によりトリオキサン含有量が低減されたポリアセタール樹脂であってもよい。
- [0030] 溶媒処理としては、特に限定されないが、例えば、ポリアセタール樹脂に対する貧溶媒による溶媒処理(又は洗浄処理又は溶出処理又は抽出処理)などが例示できる。
- [0031] 溶媒処理において、使用する媒体(又は溶媒)としては、少なくともポリアセタール樹脂に対する貧溶媒であればよいが、通常、ポリアセタール樹脂に対する貧溶媒(ポリアセタール樹脂に対して非溶解性の溶媒)であって、かつトリオキサンに対する良溶媒であるのが好ましい。すなわち、溶媒処理(抽出処理)は、通常、不均一系で行う場合が多い。
- [0032] このような溶媒(貧溶媒)としては、水、アルコール類(メタノール、エタノール、プロピルアルコールなどのアルキルアルコールなど)、ケトン類(アセトンなどのジアルキルケトンなど)、エーテル類(ジエチルエーテルなどのジアルキルエーテルなど)などが例示できる。溶媒は、単独で使用してもよく、2種以上の媒体を組み合わせた混合媒体であってもよい。好ましい媒体(溶媒)としては、水媒体(水)、水とアルコール類との

混合媒体(アルコール含有水媒体)などが例示でき、特に、水が好ましい。

[0033] 媒体は、上記例示の媒体にさらに塩基性物質(又はアルカリ性物質)を含む塩基性媒体(又はアルカリ性媒体)であってもよい。塩基性物質としては、特に限定されず、アミン類[モノアルキルアミン(メチルアミン、トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタンなど)、ジアルキルアミン(ジメチルアミン、ジエチルアミンなど)、トリアルキルアミン(トリエチルアミンなど)などのアルキルアミン類;モノアルカノールアミン(エタノールアミンなど)、ジアルカノールアミン(ジエタノールアミンなど)、トリアルカノールアミン(トリエタノールアミンなど)などのヒドロキシアルキルアミン類など)、水酸化物[金属水酸化物(水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属水酸化物;水酸化マグネシウム、水酸化カルシウムなどのアルカリ土類金属水酸化物など)、アンモニウム水酸化物(水酸化アンモニウム;水酸化テトラメチルアンモニウム(ヒドロキシテトラメチルアミン)、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウムなどの水酸化テトラアルキルアンモニウム;コリンなどのヒドロキシアルキルトリアルキルアンモニウムヒドロキッドなど)など]、弱酸塩[例えば、有機酸(例えば、ギ酸、酢酸などのアルカンカルボン酸)と塩基性物質(上記例示の塩基性物質、例えば、コリンなど)との塩など]などが例示できる。塩基性物質は、単独で又は2種以上組合せて媒体に含まれていてもよい。

[0034] 好ましい塩基性媒体には、塩基性水媒体(塩基性物質を含む水)が含まれる。

[0035] 媒体(又は媒体と塩基性物質との総量)の使用量(又は処理量)は、媒体の種類、媒体のpHなどに応じて選択でき、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、例えば、50〜30000重量部、好ましくは100〜10000重量部、さらに好ましくは100〜5000重量部程度であってもよい。

[0036] 溶媒処理は、常温下で行ってもよく、加温下で行ってもよい。好ましくは加温下[例えば、80℃以上(例えば、80〜160℃)、特に、90〜150℃程度]で溶媒処理を行うことができる。なお、溶媒処理中において、常温下のみならず、加温下であっても、通常、不均一系が保持されている場合が多い。

[0037] また、溶媒処理方法は、連続方式(向流移動床など)、回分方式、これら両方式の併用の何れでも選択できる。そして、溶媒の種類、溶媒の使用量(供給量)、溶媒処理方式、溶媒処理温度などに加えて、さらに、溶媒のpH、溶媒の処理量、溶媒処理

時間などを最適に設定することにより特定のトリオキサン含有量(例えば、100ppm以下)のポリアセタール樹脂を効率よく得ることができる。

- [0038] 加熱処理(方式)としては、加熱下でのガス状流体による処理[例えば、空気通気加熱処理、不活性ガス(特に、窒素ガス)通気加熱処理、加熱水蒸気処理など]、真空加熱処理などが挙げられる。また、加熱処理装置としては、送風乾燥機(例えば、堅型通気回転乾燥機、回転型通気乾燥機、バンド型通気乾燥機、回分式通気乾燥機など)などを例示できる。
- [0039] 加熱処理温度(又は加熱処理装置の熱風の吹出し口温度)は、例えば、80℃以上(例えば、80～160℃)、通常、80～150℃、好ましくは100～145℃程度、さらに好ましくはトリオキサンの沸点以上の温度(例えば、115～145℃)であってもよい。また、加熱時間(加熱接触時間)は、10分～20時間、好ましくは30分～10時間、さらに好ましくは1～8時間程度であってもよい。そして、前記加熱温度や加熱時間に加えて、さらに、風量などを最適に設定することにより、特定のトリオキサン含有量(例えば、100ppm以下)のポリアセタール樹脂を効率よく得ることができる。
- [0040] 溶媒処理および加熱処理は、それぞれ単独で行ってもよく、組み合わせて行ってもよい。なお、溶媒処理および加熱処理を組み合わせる場合、その処理の順序は、限定されない。例えば、溶媒処理したのち加熱処理してもよく、加熱処理したのち溶媒処理してもよい。
- [0041] 前記樹脂組成物において、好ましいポリアセタール樹脂は、(i)加熱下[例えば、80℃以上(例えば、80～150℃程度)]での水媒体又はアルコール含有水媒体処理によりトリオキサン含有量が低減されたポリアセタール樹脂(特にポリアセタール共重合体)、(ii)加熱下[例えば、80℃以上(例えば、80～150℃程度)]での塩基性水媒体処理によりトリオキサン含有量が低減されたポリアセタール樹脂(特にポリアセタール共重合体)である。
- [0042] なお、溶媒処理及び／又は加熱処理は、ポリアセタール樹脂中のトリオキサン含有量を低減できれば、ポリアセタール樹脂組成物の調製のいずれの段階で行ってもよい。例えば、(a)上記のようにポリアセタール樹脂(前記添加剤を予め含むポリアセタール樹脂を含む)に対して行ってもよく、(b)安定剤などを含むポリアセタール樹脂組

成物(例えば、ペレット状組成物)に対して行ってもよく、(c)これらを組み合わせる行ってもよい。

[0043] 調製方法(b)では、ポリアセタール樹脂組成物に対して前記溶媒処理及び／又は加熱処理を行って、最終的に特定のトリオキサン含有量のポリアセタール樹脂組成物を調製してもよい。具体的態様としては、例えば、溶媒処理及び／又は加熱処理されていてもよいポリアセタール樹脂と安定剤と(必要に応じて他の添加剤と)を、押出機により熔融混合し、押出して樹脂組成物(特にペレット)を調製したのち、さらに、得られた組成物(特に、ペレット状組成物)に対して、前記媒体処理及び／又は加熱処理を行う調製方法などが挙げられる。

[0044] また、本発明で使用するポリアセタール樹脂は、前記トリオキサン含有量に加えて、さらに、ヘミホルマール末端基量、ホルミル末端基量、不安定末端基量などの末端基を特定の割合で含むポリアセタール樹脂(通常、ポリアセタール共重合体又はポリアセタールコポリマー)であってもよい。このような末端基を特定の割合で有するポリアセタール樹脂を使用すると、より一層ホルムアルデヒドの発生量を低減できる。なお、本明細書において、「ヘミホルマール末端基」とは、ポリアセタール共重合体の末端(及び側鎖)に位置するヒドロキシメトキシ基($-OCH_2OH$)を意味し、「ヘミアセタール末端基」と同じである。

[0045] ヘミホルマール末端基量は、ポリアセタール樹脂(ポリアセタール共重合体)1kgに対して、2mmol以下(例えば、0.01〜1.6mmol)の範囲から選択でき、例えば、1.5mmol以下(例えば、0.05〜1.3mmol)、好ましくは1.2mmol以下(例えば、0.05〜1.1mmol)、さらに好ましくは1.0mmol以下(例えば、0.05〜0.8mmol)、特に0.7mmol以下(例えば、0.1〜0.7mmol)程度であってもよい。なお、ヘミホルマール末端基量は、通常、 1H -NMR測定により求められ、特開2001-11143号公報に記載の方法などを用いて定量することができる。

[0046] ホルミル末端基量は、ポリアセタール樹脂(ポリアセタール共重合体)1kgに対して、2mmol以下(例えば、0〜1.6mmol)の範囲から選択でき、例えば、1.5mmol以下(例えば、0〜1.3mmol)、好ましくは1.2mmol以下(例えば、0〜1.1mmol)、さらに好ましくは1.0mmol以下(例えば、0〜0.8mmol)程度であってもよい。なお

、ホルミル末端基(HCO-)量は、前記ヘミホルマール末端基と同様に、通常、 $^1\text{H-NMR}$ 測定によりホルミルオキシ末端基(HCOO-)量として求められ、特開2001-11143号公報に記載の方法などを用いてヘミホルマール末端基と同時に定量することができる。

[0047] ヘミアセタール末端基とホルミル末端基との割合(すなわち、前記ヘミアセタール末端基量とホルミル末端基量との割合)は、前者/後者(モル比) = $100/0\sim 5/95$ 、好ましくは $100/0\sim 10/90$ 、さらに好ましくは $90/10\sim 15/85$ 、特に $85/15\sim 15/85$ 程度である場合が多い。

[0048] 不安定末端基量は、ポリアセタール樹脂(ポリアセタール共重合体)全体に対して、1.0重量%以下(例えば、 $0.01\sim 0.9$ 重量%)の範囲から選択でき、例えば、0.8重量%以下(例えば、 $0.01\sim 0.6$ 重量%)、好ましくは0.5重量%以下(例えば、 $0.01\sim 0.4$ 重量%)、さらに好ましくは0.4重量%以下(例えば、 $0.01\sim 0.3$ 重量%)、特に0.25重量%以下(例えば、 $0.01\sim 0.25$ 重量%)程度であつてもよい。なお、不安定末端基量は、ポリアセタール共重合体1gを、0.5%(体積%)の水酸化アンモニウムを含む50%(体積%)メタノール水溶液100mlとともに耐圧密閉容器に入れ、 180°C で45分間加熱処理した後、冷却開封して得られる溶液中に分解溶出したホルムアルデヒド量を定量し、ポリアセタール共重合体に対する重量%で表したポリマーの品質に関する指標である。

[0049] なお、このような末端基を有するポリアセタール樹脂(ポリアセタール共重合体)は、例えば、重合成分(オキシメチレン基を構成するモノマー、及び共重合成分)中の不純物(水、メタノール、ギ酸など)を少なくする(特に、重合成分中の水分量を20ppm以下、特に10ppm以下にして)などの方法により、製造プロセスの選択およびその製造条件の最適化、あるいはこれらの製造方法を組み合わせることにより製造できる。

[0050] [安定剤]

本発明では、トリオキサン含有量が小さいポリアセタール樹脂を使用するとともに、このような特定のトリオキサン濃度のポリアセタール樹脂と、特定の安定剤とを組み合わせることにより、相乗的に、ポリアセタール樹脂組成物(及びその成形品)からのトリオキサン溶出量及びトリオキサンを含む揮発性有機化合物量を極めて低レベルに抑

制できる。また、本発明では、潜在的なホルムアルデヒド発生源となりうるトリオキサンの含有量が極めて小さいポリアセタール樹脂を使用するのでホルムアルデヒドの発生も抑制できる。特に、安定剤を、少なくともホルムアルデヒド抑制剤で構成する場合には、トリオキサンの溶出及びトリオキサンを含む揮発性有機化合物の発生に加え、ポリアセタール樹脂組成物（およびその成形品）から発生するホルムアルデヒドも著しく低減できる。そのため、安定剤は、少なくともホルムアルデヒド抑制剤で構成するのが好ましい。

[0051] 安定剤は、酸化防止剤、ホルムアルデヒド抑制剤、加工安定剤、および耐熱安定剤から選択された少なくとも1種で構成されている。

[0052] （酸化防止剤）

酸化防止剤には、ヒンダードフェノール系化合物、ヒンダードアミン系化合物、アミン系酸化防止剤[フェニルナフチルアミン、N, N' -ジフェニル-1, 4-フェニレンジアミン、4, 4' -ジ(α, α-ジメチルベンジル)ジフェニルアミンなど]、リン系酸化防止剤(トリフェニルホスファイトなどのホスファイト系化合物、トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスフェートなどのトリフェニルホスフェート系化合物、ジホスフォナイト系化合物、次亜リン酸金属塩など)、イオウ系酸化防止剤(ジラウリルチオジプロピオネートなど)、ハイドロキノン系酸化防止剤(2, 5-ジ-tert-ブチルヒドロキノンなど)、キノリン系酸化防止剤(6-エトキシ-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリンなど)などが含まれる。酸化防止剤は、単独で又は2種以上組み合わせてもよい。なお、ヒンダードアミン系化合物は、種類にもよるが、後述するように、耐候安定剤としての機能も有している。これらの酸化防止剤のうち、ヒンダードフェノール系化合物、ヒンダードアミン系化合物が好ましく、酸化防止剤は、通常、ヒンダードフェノール系化合物で構成されている場合が多い。

[0053] （ヒンダードフェノール系化合物）

ヒンダードフェノール系化合物には、慣用のフェノール系酸化防止剤、例えば、単環式ヒンダードフェノール化合物(2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールなど)、炭化水素基又はイオウ原子を含む基で連結された多環式ヒンダードフェノール化合物[2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジ-

t-ブチルフェノール)、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-t-ブチルフェニル)ブタンなどのC₁₋₁₀アルキレンビス乃至テトラキス(t-ブチルフェノール)類; 4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)などのC₂₋₁₀アルケニレン又はジエニレンビス乃至テトラキス(t-ブチルフェノール)類; 1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼンなどのC₆₋₂₀アリーレン又はアラルキレンビス乃至テトラキス(t-ブチルフェノール)類; 4, 4'-チオビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)などのイオウ原子を有する基で連結されたビス(t-ブチルフェノール)類など]、エステル基又はアミド基を有するヒンダードフェノール化合物[n-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-t-ブチルフェニル)プロピオネート、n-オクタデシル-2-(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-t-ブチルフェニル)プロピオネートなどのC₂₋₁₀アルキレンカルボニルオキシ基を有するt-ブチルフェノール; 1, 6-ヘキサンジオール-ビス[3-(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-t-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ペンタエリスリトールテトラキス[3-(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]などの脂肪酸のポリオールエステルで連結されたビス乃至テトラキス(t-ブチルフェノール)類; 3, 9-ビス[2-{3-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ}-1, 1-ジメチルエチル]-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5. 5]ウンデカンなどのヘテロ環基とC₂₋₁₀アルキレンカルボニルオキシ基とを有するビス乃至テトラキス(t-ブチルフェノール)類; 2-t-ブチル-6-(3'-t-ブチル-5'-メチル-2'-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2-[1-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-t-ペンチルフェニル)エチル]-4, 6-ジ-t-ペンチルフェニルアクリレートなどのC₃₋₁₀アルケニルカルボニルオキシ基を有するt-アルキルフェノール(例えば、t-ブチルフェノール及びt-ペンチルフェノールなど); ジ-n-オクタデシル-3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネートなどのホスホン酸エステル基を有するヒンダードフェノール化合物; N, N'-ヘキサメチレンビス(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシジヒドロシナムアミド、N, N'-エチレンビス[3-(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオンアミド]、N, N'-テトラメチレンビス[3-(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオンアミド]、N, N'-ヘ

キサメチレンビス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオンアミド]、
 N, N'-エチレンビス[3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピ
 オンアミド]、N, N'-ヘキサメチレンビス[3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフ
 ェニル)プロピオンアミド]、N, N'-ビス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェ
 ニル)プロピオニル]ヒドラジン、N, N'-ビス[3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロ
 キシフェニル)プロピオニル]ヒドラジン、1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロ
 キシベンジル)イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス(4-*t*-ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジ
 メチルベンジル)イソシアヌレートなどのアミド単位を有するヒンダードフェノール化
 合物など)などが含まれる。中でも、*t*-ブチル(特に複数の*t*-ブチル)基を有するフェ
 ノール化合物(特に複数の*t*-ブチルフェノール部位を有する化合物)が好ましい。ヒ
 ンダードフェノール系化合物は、単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。

[0054] (ヒンダードアミン系化合物)

ヒンダードアミン系化合物としては、立体障害性基を有するピペリジン誘導体、例え
 ば、エステル基含有ピペリジン誘導体[4-アセトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリ
 ジン、4-ステアロイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-アクリロイルオ
 キシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンなどの脂肪族アシルオキシピペリジン(C₂₋₂₀
 脂肪族アシルオキシ-テトラメチルピペリジンなど)；4-ベンゾイルオキシ-2, 2, 6, 6
 -テトラメチルピペリジンなどの芳香族アシルオキシピペリジン(C₇₋₁₁ 芳香族アシルオ
 キシテトラメチルピペリジンなど)；ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)オギ
 ザレート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)マロネート、ビス(2, 2, 6, 6
 -テトラメチル-4-ピペリジル)アジペート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピ
 ペリジル)アジペート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス
 (1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケートなどの脂肪族ジ又はトリカ
 ルボン酸-ビス又はトリスピペリジルエステル(C₂₋₂₀ 脂肪族ジカルボン酸-ビスピペリジ
 ルエステルなど)；ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)テレフタレート、トリス
 (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)ベンゼン-1, 3, 5-トリカルボキシレートな
 どの芳香族ジ乃至テトラカルボン酸-ビス乃至テトラキスピペリジルエステル(芳香族
 ジ又はトリカルボン酸-ビス又はトリスピペリジルエステルなど)など]、エーテル基含

有ピペリジン誘導体[4-メトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンなどのC₁₋₁₀ アルコキシピペリジン(C₁₋₆ アルコキシ-テトラメチルピペリジンなど); 4-シクロヘキシルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンなどのC₅₋₈ シクロアルキルオキシピペリジン; 4-フェノキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンなどのC₆₋₁₀ アリールオキシピペリジン; 4-ベンジルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンなどのC₆₋₁₀ アリール-C₁₋₄ アルキルオキシピペリジン; 1, 2-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルオキシ)エタンなどのアルキレンジオキシビスピペリジン(C₁₋₁₀ アルキレンジオキシビスピペリジンなど)など]、アミド基含有ピペリジン誘導体[4-(フェニルカルバモイルオキシ)-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンなどのカルバモイルオキシピペリジン; ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)ヘキサメチレン-1, 6-ジカルバメートなどのカルバモイルオキシ置換アルキレンジオキシ-ビスピペリジンなど]などが挙げられる。また、高分子量のピペリジン誘導体重縮合物(コハク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン重縮合物、ポリ{6-[(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)イミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル][2-(2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジル)アミノ]ヘキサメチレン[4-(2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジル)イミノ]}など)などが含まれる。ヒンダードアミン系化合物は、単独で又は2種以上組み合わせてもよい。

[0055] (ホルムアルデヒド抑制剤)

ホルムアルデヒド抑制剤としては、(a)塩基性窒素化合物、(b)活性メチレン化合物、(c)ポリフェノール系化合物などの活性水素含有化合物が挙げられる。ホルムアルデヒド抑制剤は、単独で又は2種以上組み合わせてもよい。

[0056] (a)塩基性窒素化合物

塩基性窒素化合物としては、アミノトリアジン系化合物、グアニジン系化合物、尿素系化合物、ヒドラジン系化合物、アミノ酸系化合物、アミノアルコール系化合物、イミド系化合物、イミダゾール系化合物及びアミド系化合物が挙げられる。

[0057] アミノトリアジン系化合物には、メラミン系化合物(例えば、メラミン、メラミン縮合体(メラム、メレム、メロン)、ビスメラミン系化合物(WO00/17171号公報、特開昭61-271346号公報に記載の化合物など)、メラミン樹脂(メラミンホルムアルデヒド樹脂)、N

ーヒドロキシアリーールアルキルメラミン系化合物[N, N', N''-モノ乃至ヘキサキス(o, m及び/又はp-ヒドロキシフェニルメチル)メラミンなど]など)、グアナミン系化合物が含まれる。

[0058] グアナミン系化合物としては、脂肪族グアナミン系化合物[モノグアナミン類(バレログアナミン、カプログアナミン、ヘプタログアナミン、カプリログアナミン、ステアログアナミンなど)、アルキレンビスグアナミン類(サクシノグアナミン、グルタログアナミン、アジポグアナミン、ピメログアナミン、スベログアナミン、アゼログアナミン、セバコグアナミンなど)]、脂環族グアナミン系化合物[モノグアナミン類(シクロヘキサンカルボグアナミン、ノルボルネンカルボグアナミン、シクロヘキセンカルボグアナミン、ノルボルナンカルボグアナミン及びそれらの官能基置換体(アルキル基、ヒドロキシ基、アミノ基、アセトアミノ基、ニトリル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アルコキシ基、フェニル基、クミル基、ヒドロキシフェニル基などの官能基がシクロアルカン残基に1〜3個置換した誘導体など)など)、芳香族グアナミン系化合物[モノグアナミン類(ベンゾグアナミン及びその官能基置体(アルキル基、ヒドロキシ基、アミノ基、アセトアミノ基、ニトリル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アルコキシ基、フェニル基、クミル基、ヒドロキシフェニル基などの官能基がベンゾグアナミンのフェニル残基に1〜5個置換した誘導体など:例えば、o-, m-又はp-トルグアナミン、o-, m-又はp-キシログアナミン、o-, m-又はp-フェニルベンゾグアナミン、o-, m-又はp-ヒドロキシベンゾグアナミン、4-(4'-ヒドロキシフェニル)ベンゾグアナミン、o-, m-又はp-ニトリルベンゾグアナミン、3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシベンゾグアナミン、3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンゾグアナミンなど)、 α -又は β -ナフトグアナミン及びそれらの官能基置換誘導体、ポリグアナミン類(フタログアナミン、イソフタログアナミン、テレフタログアナミン、ナフタレンジグアナミン、ビフェレンジグアナミンなど)、アラルキル又はアラルキレンジグアナミン類(フェニルアセトグアナミン、 β -フェニルプロピオグアナミン、o-, m-又はp-キシリレンビスグアナミンなど)など)]、ヘテロ原子含有グアナミン系化合物[アセタール基含有グアナミン類(2, 4-ジアミノ-6-(3, 3-ジメトキシプロピル)-s-トリアジンなど)、ジオキサン環含有グアナミン類{[2-(4'-6'-ジアミノ-s-トリアジン-2'-イル)エチル]-1, 3-ジオキ

サン、[2-(4'-6'-ジアミノ-s-トリアジン-2'-イル)エチル]-4-エチル-4-ヒドロキシメチル-1, 3-ジオキサンなど}、テトラオキソスピロ環含有グアナミン類(CTU-グアナミン、CMTU-グアナミンなど)、イソシアヌル環含有グアナミン類(1, 3, 5-トリス[2-(4', 6'-ジアミノ-s-トリアジン-2'-イル)エチル]イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス[3-(4', 6'-ジアミノ-s-トリアジン-2'-イル)プロピル]イソシアヌレートなど)、イミダゾイル環含有グアナミン類(特開平6-179671号公報、特開平7-10871号公報記載のグアナミン化合物など)、イミダゾール環含有グアナミン類(特開昭47-41120号公報、特開平3-284675号公報、特開平7-33766号公報記載のグアナミン化合物など)、特開2000-154181号公報記載のグアナミン化合物など)などが挙げられる。また、上記のメラミン、メラミン誘導体、グアナミン系化合物のアルコキシメチル基がアミノ基に置換した化合物[例えば、モノ乃至ヘキサメトキシメチルメラミン、モノ乃至テトラメトキシメチルベンゾグアナミン、モノ乃至オクタメトキシメチルCTU-グアナミンなど]なども含まれる。

[0059] グアニジン系化合物には、シアノグアニジン、クレアチニン系化合物(クレアチニンなど)などが含まれる。

[0060] 尿素系化合物には、鎖状尿素系化合物[ビウレア系化合物(ビウレアなど)、ビウレット、尿素とホルムアルデヒドとの縮合体(ホルム窒素)、ポリアルキレン又はアリーレン尿素(ポリノナメチレン尿素など)など]、環状尿素系化合物[ヒダントイン類(ヒダントイン、5-メチルヒダントイン、5-エチルヒダントイン、5-イソプロピルヒダントイン、5-フェニルヒダントイン、5-ベンジルヒダントイン、5, 5-ジメチルヒダントイン、5, 5-ペンタメチレンヒダントイン、5-メチル-5-フェニルヒダントイン、5, 5-ジフェニルヒダントイン、5-(o-, m-又はp-ヒドロキシフェニル)ヒダントイン、5-(o-, m-又はp-アミノフェニル)ヒダントイン、アラントイン、5-メチルアラントイン、アラントインの金属塩(Al塩: アラントインジヒドロキシアルミニウム塩など)、クロチリデンジウレア、アセチレン尿素、モノ乃至テトラアルコキシメチルグリコールウリル(モノ乃至テトラメトキシメチルグリコールウリルなど)、尿酸、ウラゾールなど)などが含まれる。

[0061] ヒドラジン系化合物としては、ヒドラジン、ヒドラジン誘導体(ヒドラゾン、カルボン酸ヒドラジドなど)が例示でき、カルボン酸ヒドラジド系化合物が好ましい。例えば、脂肪族

カルボン酸ヒドラジド系化合物[モノカルボン酸ヒドラジド類(ラウリン酸ヒドラジド、ステアリン酸ヒドラジド、12-ヒドロキシステアリン酸ヒドラジド、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸ヒドラジドなど)、ポリカルボン酸ヒドラジド類(コハク酸モノ又はジヒドラジド、グルタル酸モノ又はジヒドラジド、アジピン酸モノ又はジヒドラジド、ピメリン酸モノ又はジヒドラジド、スベリン酸モノ又はジヒドラジド、アゼライン酸モノ又はジヒドラジド、セバシン酸モノ又はジヒドラジド、ドデカン二酸モノ又はジヒドラジド、ヘキサデカン二酸モノ又はジヒドラジド、エイコサン二酸モノ又はジヒドラジド、7, 11-オクタデカジエン-1, 18-ジカルボヒドラジドなど)など]、脂環族カルボン酸ヒドラジド系化合物[モノカルボン酸ヒドラジド類(シクロヘキサンカルボン酸ヒドラジドなど)、ポリカルボン酸ヒドラジド類(ダイマー酸モノ又はジヒドラジド、トリマー酸モノ乃至トリヒドラジド、1, 2-, 1, 3-又は1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸モノ又はジヒドラジド、シクロヘキサントリカルボン酸モノ乃至トリヒドラジドなど)など]、芳香族カルボン酸ヒドラジド系化合物[モノカルボン酸ヒドラジド類(安息香酸ヒドラジド及びその官能基置体(アルキル基、ヒドロキシ基、アセトキシ基、アミノ基、アセトアミノ基、ニトリル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アルコキシ基、フェニル基、ベンジル基、クミル基、ヒドロキシフェニル基などの官能基がベンゾグアナミンのフェニル残基に1-5個置換した誘導体:例えば、o-, m-又はp-メチル安息香酸ヒドラジド、2, 4-, 3, 4-, 3, 5-又は2, 5-ジメチル安息香酸ヒドラジド、o-, m-又はp-ヒドロキシ安息香酸ヒドラジド、o-, m-又はp-アセトキシ安息香酸ヒドラジド、4-ヒドロキシ-3-フェニル安息香酸ヒドラジド、4-アセトキシ-3-フェニル安息香酸ヒドラジド、4-フェニル安息香酸ヒドラジド、4-(4'-フェニル)安息香酸ヒドラジド、4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチル安息香酸ヒドラジド、4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ブチル安息香酸ヒドラジドなど)、 α -又は β -ナフトエ酸ヒドラジド及びそれらの官能基置換体(例えば、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸ヒドラジド、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸ヒドラジドなど)、ポリカルボン酸ヒドラジド類(イソフタル酸モノ又はジヒドラジド、テレフタル酸モノ又はジヒドラジド、1, 4-又は2, 6-ナフタレンジカルボン酸モノ又はジヒドラジド、3, 3'-、3, 4'-又は4, 4'-ジフェニルジカルボン酸モノ又はジヒドラジド、ジフェニルエーテルジカルボン酸モノ又はジヒドラジド、ジフェニルメタンジカルボン酸モノ又はジヒドラジド、ジフェニルエタンジカル

ボン酸モノ又はジヒドラジド、ジフェノキシエタンジカルボン酸モノ又はジヒドラジド、ジフェニルスルホンジカルボン酸モノ又はジヒドラジド、ジフェニルケトンジカルボン酸モノ又はジヒドラジド、4, 4'-ターフェニルジカルボン酸モノ又はジヒドラジド、4, 4'-クォーターフェニルジカルボン酸モノ又はジヒドラジド、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸モノ乃至トリヒドラジド、ピロメリット酸モノ乃至テトラヒドラジド、1, 4, 5, 8-ナフトエ酸モノ乃至テトラヒドラジドなど)など]、ヘテロ原子含有カルボン酸ヒドラジド系化合物[ジオキサン環含有カルボン酸ヒドラジド類(5-メチロール-5-エチル-2-(1, 1-ジメチル-2-カルボキシエチル)-1, 3-ジオキサンのモノ又はジヒドラジドなど)、テトラオキソスピロ環含有カルボン酸ヒドラジド類(3, 9-ビス(2-カルボキシエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5. 5]ウンデカンのモノ又はジヒドラジド、3, 9-ビス(2-メトキシカルボニルエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5. 5]ウンデカンのモノ又はジヒドラジド、3, 9-ビス(1, 1-ジメチル-1-カルボキシメチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5. 5]ウンデカンのモノ又はジヒドラジド、3, 9-ビス(1, 1-ジメチル-1-メトキシカルボニルメチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5. 5]ウンデカンのモノ又はジヒドラジドなど)、イソシアヌル環含有カルボン酸ヒドラジド類(1, 3, 5-トリス[2-カルボキシエチル]イソシアヌレートモノ乃至トリヒドラジド、1, 3, 5-トリス(3-カルボキシプロピル)イソシアヌレートモノ乃至トリヒドラジドなど)、ヒダントイン環含有カルボン酸ヒドラジド類(1, 3-ビス(2-ヒドラジノカルボニルエチル)-5-イソプロピルヒダントインなど)、米国特許4465830号公報、米国特許4544733号公報、特開平3-193753号公報、特開昭58-131953号公報、特開昭59-24714号公報、特開昭59-67256号公報、特開昭60-178851号公報及び特開昭61-183316号公報に記載されているカルボン酸ヒドラジドなど]、ポリマー型カルボン酸ヒドラジド系化合物[架橋体であってよいポリ(メタ)アクリル酸ヒドラジドの単独又は共重合体(オレフィン共重合体、ビニルモノマー共重合体、スチレン共重合体ジビニルベンゼン架橋体、ビス(メタ)アクリル酸エステル架橋体など)など: 特開昭53-142496号公報、特開昭54-21493号公報、特開昭54-43254号公報、特開昭55-145529号公報、特開昭56-2306号公報、特開昭56-105905号公報、特開昭58-69232号公報、特開昭63-49300号公報記載の重合体、市販の「アミノポリアクリルアミド

APA」(大塚化学(株)製)、米国特許3574786号公報記載の共重合体など]などが例示される。

[0062] アミノ酸系化合物には、アミノ酸類などが含まれる。アミノ酸類としては、 α -アミノ酸、 β -アミノ酸、 γ -アミノ酸、 δ -アミノ酸などが例示できる。 α -アミノ酸としては、モノアミノモノカルボン酸類(グリシン、アラニン、バリン、ノルバリン、ロイシン、ノルロイシン、イソロイシン、フェニルアラニン、チロシン、ジヨードチロシン、スリナミン、トレオニン、セリン、プロリン、ヒドロキシプロリン、トリプトファン、メチオニン、シスチン、システイン、シトルリン、 α -アミノ酪酸、ヘキサヒドロピコリン酸、テアニン、*o*-チロシン、*m*-チロシン、3, 4-ジヒドロキシフェニルアラニンなど)、モノアミノジカルボン酸類(アスパラギン酸、グルタミン酸、アスパラギン、グルタミン、ヘキサヒドロジピコリン酸、ヘキサヒドロキノリン酸など)、ジアミノモノカルボン酸類(リジン、ヒドロキシリジン、アルギニン、ヒスチジンなど)などが例示できる。 β -アミノ酸、 γ -アミノ酸、 δ -アミノ酸としては、 β -アラニン、 β -アミノ酪酸、ヘキサヒドロシニコメロン酸、 γ -アミノ酪酸、 δ -アミノ-*n*-吉草酸などが例示できる。これらのアミノ酸類は、D-体、L-体、DL-体の何れであってもよく、さらに、カルボキシ基が金属塩化(アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩など)、アミド化、ヒドラジド化、エステル化(メチルエステル、エチルエステルなど)されたアミノ酸誘導体も含まれる。

[0063] アミノアルコール系化合物には、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、2-アミノ-1-ブタノール、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、2-アミノ-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-アミノ-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタンなどが挙げられる。

[0064] イミド系化合物には、フタル酸イミド、トリメリット酸イミド、ピロメリット酸イミドなどが含まれる。

[0065] イミダゾール系化合物には、アルキルイミダゾール類(2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾールなど)、アリールイミダゾール類(2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾールなど)、ビスイミダゾール類(2, 2'-ビスイミダゾールなど)、アルキレンビスイミダゾール類[テトラメチレン-1, 4-ビス(2-イミダゾール)など]、アリーレンビスイミダゾール類[1, 3-フェニレン-ビス(2-イミダゾール)、1

, 4-フェニレン-ビス(2-イミダゾール)など]、イミダゾールの尿素誘導体[N-[2-(2-メチル-1-イミダゾリル)エチル]尿素、N, N'-ビス(2-メチル-1-イミダゾリルエチル)尿素など]などが含まれる。

[0066] アミド系化合物には、脂肪族カルボン酸アミド類(マロンアミド、アジピン酸アミド、セバシン酸アミド、ドデカン二酸アミドなど)、環状カルボン酸アミド類(ϵ -カプロラクタムなど)、芳香族カルボン酸アミド(安息香酸アミド、o-, m-又はp-アミノベンズアミド、イソフタル酸ジアミド、テレフタル酸アミドなど)、ポリアミド系化合物[例えば、ナイロン3(ポリ β -アラニン)、ナイロン46、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン11、ナイロン12、ナイロンMXD6、ナイロン6-10、ナイロン6-11、ナイロン6-12、ナイロン6-66-610、ナイロン9Tなどのポリアミド系樹脂など]、ポリエステルアミド、ポリアミドイミド、ポリウレタン、ポリ(メタ)アクリル酸アミド系樹脂[米国特許第5011890号公報に記載の重合体などの架橋体であってよいポリ(メタ)アクリル酸アミド単独又は共重合体など]、ポリ(ビニルラクタム)単独又は共重合体[ポリ(N-ビニルピロリドン)の単独又は共重合体(例えば、特開昭55-52338号公報、米国特許第3204014号公報に記載の単独又は共重合体など)など]、ポリ(N-ビニルカルボン酸アミド)、N-ビニルカルボン酸アミドと他のビニルモノマーとの共重合体(例えば、特開2001-247745号公報、特開2001-131386号公報、特開平8-311302号公報、特開昭59-86614号公報、米国特許第5455042号公報、米国特許第5407996号公報、米国特許第5338815号公報に記載の単独又は共重合体など)などが挙げられる。

[0067] (b) 活性メチレン化合物

活性メチレン化合物には、 β -ジケトン化合物[β -ケト酸類[(シクロ)アルキルカルボニル酢酸、アリールカルボニル酢酸及びアラルキルカルボニル酢酸のエステル誘導体又は金属塩類(多価アルコールのエステル誘導体:例えば、ポリビニルアルコール単独又は共重合体のアセト酢酸エステル誘導体又はベンゾイル酢酸エステル誘導体、特開平11-114041号公報記載のアセト酢酸基含有飽和ポリエステル系樹脂など)]、アセチルアセトン類(アセチルアセトン、1, 3-アセトンジカルボン酸ジメチル、1, 3-アセトンジカルボン酸ジアミド、ポリ-1, 3-アセトンジカルボン酸エステルなど)、シクロヘキサン-1, 3-ジオン、ジメドンなど]などが挙げられる。

[0068] (c) ポリフェノール系化合物

ポリフェノール系化合物には、例えば、ノボラック型フェノール樹脂、フェノールアラールキル樹脂、変性フェノール樹脂(フェノールメラミン樹脂、フェノールアラールキルメラミン樹脂など)、ポリビニルフェノール単独重合体又は共重合体、タンニン類、カテキン類、リグニン類などが挙げられる。

[0069] なお、ホルムアルデヒド抑制剤(例えば、ヒドラジン系化合物、アミノ酸系化合物)は、層状物質、多孔性物質(ハイドロタルサイト、モンモリロナイト、シリカゲル、アルミナ、チタニア、ジルコニア、セピオライト、スメクタイト、パリゴルスカイト、イモゴライト、ゼオライト、活性炭など)に担持されていてもよいし、包接化合物(α -, β -, γ -, 又は δ -シクロデキストリンなど)に包接されていてもよい。

[0070] ホルムアルデヒド抑制剤は、単独で又は2種以上組み合わせてもよい。

[0071] 上記ホルムアルデヒド抑制剤の中でも、塩基性窒素化合物が好ましく、特に、アミノトリアジン系化合物(特に、芳香族グアナミン系化合物、ヘテロ原子含有グアナミン系化合物などのグアナミン系化合物)、尿素系化合物(特に、鎖状尿素系化合物、環状尿素系化合物)、ヒドラジン系化合物(特に、脂肪族カルボン酸ヒドラジド系化合物、脂環族カルボン酸ヒドラジド系化合物、芳香族カルボン酸ヒドラジド系化合物、ヘテロ原子含有カルボン酸ヒドラジド系化合物、ポリマー型カルボン酸ヒドラジド系化合物などの有機カルボン酸ヒドラジド系化合物)、アミド系化合物(特に、ポリアミド系樹脂、ポリ(メタ)アクリル酸アミド系樹脂などのアミド系樹脂)が好ましく用いられる。

[0072] (加工安定剤)

加工安定剤としては、長鎖脂肪酸又はその誘導体、ポリオキシアルキレングリコール、シリコーン化合物、フッ素化合物(ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体などのフッ素含有オリゴマーやフッ素系樹脂など)、ワックス類(ポリエチレンワックスなどのポリオレフィン系ワックス、エチレン共重合体ワックスなどのオレフィン共重合体ワックス、これらの部分酸化物又は混合物など)などが例示できる。

[0073] 好ましい加工安定剤は、(a) 長鎖脂肪酸又はその誘導体、(b) ポリオキシアルキレ

ングリコール、(c)シリコーン系化合物であり、加工安定剤は、通常、これらの化合物から選択された少なくとも1種で構成されている場合が多い。

[0074] (a)長鎖脂肪酸又はその誘導体

長鎖脂肪酸は、飽和脂肪酸であってもよく、不飽和脂肪酸であってもよい。また、一部の水素原子がヒドロキシル基などの置換基で置換されたものも使用できる。このような長鎖脂肪酸としては、炭素数10以上の1価又は2価の脂肪酸、例えば、炭素数10以上の1価の飽和脂肪酸[カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキン酸、ベヘン酸、モンタン酸などの C_{10-34} 飽和脂肪酸(好ましくは C_{10-30} 飽和脂肪酸)など]、炭素数10以上の1価の不飽和脂肪酸[オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、エルカ酸などの C_{10-34} 不飽和脂肪酸(好ましくは C_{10-30} 不飽和脂肪酸)など]、炭素数10以上の2価の脂肪酸(二塩基性脂肪酸)[セバシン酸、ドデカン酸、テトラデカン酸、タプシア酸などの2価の C_{10-30} 飽和脂肪酸(好ましくは2価の C_{10-20} 飽和脂肪酸)、デセン二酸、ドデセン二酸などの2価の C_{10-30} 不飽和脂肪酸(好ましくは2価の C_{10-20} 不飽和脂肪酸)など]が例示できる。これらの脂肪酸は一種で又は二種以上組合せて使用できる。前記脂肪酸には、1つ又は複数のヒドロキシル基を分子内に有する脂肪酸(例えば、12-ヒドロキシステアリン酸などのヒドロキシ飽和 C_{10-26} 脂肪酸など)も含まれる。

[0075] 長鎖脂肪酸の誘導体には、脂肪酸エステル及び脂肪酸アミドなどが含まれる。前記長鎖脂肪酸エステルとしては、その構造は特に制限されず、直鎖状又は分岐状脂肪酸エステルのいずれも使用でき、前記長鎖脂肪酸とアルコールとのエステル(モノエステル、ジエステル、トリエステル、テトラエステルなどの1つ又は複数のエステル結合を有するエステルなど)が挙げられる。長鎖脂肪酸エステルを構成するアルコールは、その種類は特に制限されない。多価アルコールとしては、炭素数が2〜8程度、好ましくは2〜6程度の多価アルコール又はその重合体、例えば、アルキレングリコール(例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコールなどの C_{2-8} アルキレングリコール(好ましくは C_{2-6} アルキレングリコール)など)などのジオール類、グリセリン、トリメチロールプロパン又はこれらの誘導体などのトリオール類、ペンタエリスリトール、ソルビタン又はこれらの誘導体などのテトラオール類、及びこれらの多

価アルコール類の単独又は共重合体(例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのポリオキシアルキレングリコールの単独又は共重合体、ポリグリセリン、ジペンタエリスリトール、ポリペンタエリスリトールなど)などが例示できる。前記ポリアルキレングリコールの平均重合度は2以上(例えば、2〜500)、好ましくは2〜400(例えば、2〜300)程度であり、平均重合度16以上(例えば、20〜200程度)が好ましく、このようなポリオキシアルキレングリコールは、炭素数12以上の脂肪酸とのエステルとして好適に使用される。好ましい多価アルコールは、平均重合度が2以上のポリアルキレングリコールである。これらの多価アルコールは一種で又は二種以上組合せて使用できる。

[0076] このような長鎖脂肪酸エステルの例としては、 C_{14-34} 長鎖脂肪酸エステル、例えば、エチレングリコールモノ又はジパルミチン酸エステル、エチレングリコールモノ又はジステアリン酸エステル、エチレングリコールモノ又はジベヘン酸エステル、エチレングリコールモノ又はジモンタン酸エステル、グリセリンモノ乃至トリパルミチン酸エステル、グリセリンモノ乃至トリステアリン酸エステル、グリセリンモノ乃至トリベヘン酸エステル、グリセリンモノ乃至トリモンタン酸エステル、ペンタエリスリトールモノ乃至テトラパルミチン酸エステル、ペンタエリスリトールモノ乃至テトラステアリン酸エステル、ペンタエリスリトールモノ乃至テトラベヘン酸エステル、ペンタエリスリトールモノ乃至テトラモンタン酸エステル、ポリグリセリントリステアリン酸エステル、トリメチロールプロパンモノパルミチン酸エステル、ペンタエリスリトールモノウンデシル酸エステル、ソルビタンモノステアリン酸エステル、ポリアルキレングリコール(ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなど)のモノラウレート、モノパルミテート、モノステアレート、モノベヘネート、モノモンタネート、ジラウレート、ジパルミテート、ジステアレート、ジベヘネート、ジモンタネート、ジオレート、ジリノレートなどが挙げられる。

[0077] 前記脂肪酸アミドとしては、前記長鎖脂肪酸(1価又は2価の長鎖脂肪酸)とアミン類(モノアミン、ジアミン、ポリアミン類など)との酸アミド(モノアミド、ビスアミドなど)が使用できる。モノアミドとしては、例えば、カプリン酸アミド、ラウリン酸アミド、ミリスチン酸アミド、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、アラキン酸アミド、ベヘン酸アミド、モンタン酸アミドなどの飽和脂肪酸の第1級酸アミド、オレイン酸アミドなどの不飽和

脂肪酸の第1級酸アミド、ステアリルステアリン酸アミド、ステアリルオレイン酸アミドなどの飽和及び／又は不飽和脂肪酸とモノアミンとの第2級酸アミドなどが例示できる。好ましい脂肪酸アミドはビスアミドである。前記ビスアミドには C_{1-6} アルキレンジアミン(特に C_{1-2} アルキレンジアミン)と前記脂肪酸とのビスアミドなどが含まれ、その具体例としては、 C_{14-34} 長鎖脂肪酸アミド、例えば、エチレンジアミン-ジパルミチン酸アミド、エチレンジアミン-ジステアリン酸アミド(エチレンビスステアリルアミド)、ヘキサメチレンジアミン-ジステアリン酸アミド、エチレンジアミン-ジベヘン酸アミド、エチレンジアミン-ジモンタン酸アミド、エチレンジアミン-ジオレイン酸アミド、エチレンジアミン-ジエルカ酸アミドなどが挙げられ、さらにエチレンジアミン-(ステアリン酸アミド)オレイン酸アミドなどのアルキレンジアミンのアミン部位に異なるアシル基が結合した構造を有するビスアミドなども使用できる。前記酸アミドにおいて、酸アミドを構成する脂肪酸は飽和脂肪酸であるのが好ましい。

[0078] これらの長鎖脂肪酸又はその誘導体は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0079] (b) ポリオキシアルキレングリコール

前記ポリオキシアルキレングリコールには、アルキレングリコール(例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコールなどの C_{2-6} アルキレングリコール(好ましくは C_{2-4} アルキレングリコール)など)の単独重合体、共重合体、及びそれらの誘導体などが含まれる。具体例としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどのポリ C_{2-6} オキシアルキレングリコール(好ましくはポリ C_{2-4} オキシアルキレングリコール)、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン共重合体(ランダム又はブロック共重合体など)、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリセリルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンモノブチルエーテルなどの共重合体類が挙げられる。好ましいポリオキシアルキレングリコールは、オキシエチレン単位を有する重合体、例えば、ポリエチレングリコール、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン共重合体及びそれらの誘導体などである。また、前記ポリオキシアルキレングリコールの数平均分子量は、 $3 \times 10^2 \sim 1 \times 10^6$ (例えば、 $5 \times 10^2 \sim 5 \times 10^5$)、好ましくは $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5$ (例えば、 $1 \times 10^3 \sim 5 \times 10^4$)程度で

ある。

[0080] ポリオキシアルキレングリコールは、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0081] (c) シリコーン系化合物

シリコーン系化合物には、ポリオルガノシロキサンなどが含まれる。ポリオルガノシロキサンとしてはジアルキルシロキサン(例えば、ジメチルシロキサンなど)、アルキルアリールシロキサン(例えば、メチルフェニルシロキサンなど)、ジアリールシロキサン(例えば、ジフェニルシロキサンなど)などの単独重合体(例えば、ポリジメチルシロキサン、ポリフェニルメチルシロキサンなど)又は共重合体などが例示できる。ポリオルガノシロキサンは、オリゴマーであってもよい。また、ポリオルガノシロキサンには、分子末端や主鎖に、エポキシ基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシ基、アミノ基又は置換アミノ基(ジアルキルアミノ基など)、エーテル基、ビニル基、(メタ)アクリロイル基などの置換基を有する変性ポリオルガノシロキサン(例えば、変性シリコーン)なども含まれる。これらのシリコーン系化合物は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0082] (耐熱安定剤)

前記耐熱安定剤には、(a)有機カルボン酸又は有機カルボン酸金属塩、(b)アルカリ又はアルカリ土類金属化合物、(c)ホスフィン系化合物、(d)ハイドロタルサイト、(e)ゼオライトなどが含まれる。

[0083] (a) 有機カルボン酸又は有機カルボン酸金属塩

有機カルボン酸としては、 pK_a が3.6以上のカルボキシ基含有化合物が挙げられ、このような化合物には、特開2000-239484号公報に記載の有機カルボン酸などが含まれる。

[0084] 有機カルボン酸金属塩としては、有機カルボン酸と金属(Li, Na, Kなどのアルカリ金属; Mg, Caなどのアルカリ土類金属; Znなどの遷移金属など)との塩が挙げられる。

[0085] 前記有機カルボン酸金属塩を構成する有機カルボン酸は、低分子又は高分子のいずれであってもよく、前記長鎖脂肪酸の項で例示した長鎖飽和又は不飽和脂肪族

カルボン酸などの他、炭素数10未満の低級の飽和又は不飽和脂肪族カルボン酸、不飽和脂肪族カルボン酸の重合体なども使用できる。また、これらの脂肪族カルボン酸はヒドロキシル基を有していてもよい。前記低級の飽和脂肪族カルボン酸としては、飽和C₁₋₉モノカルボン酸(酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、イソ吉草酸、ピバル酸、カプロン酸、カプリル酸など)、飽和C₂₋₉ジカルボン酸(シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、コルク酸、アゼライン酸など)、及びこれらのオキシ酸(グリコール酸、乳酸、グリセリン酸、ヒドロキシ酪酸、クエン酸など)などが例示できる。

[0086] 低級の不飽和脂肪族カルボン酸としては、不飽和C₃₋₉モノカルボン酸[(メタ)アクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸など]、不飽和C₄₋₉ジカルボン酸(マレイン酸、フマル酸など)、及びこれらのオキシ酸(プロピオール酸など)などが例示できる。

[0087] また、不飽和脂肪族カルボン酸の重合体としては、重合性不飽和カルボン酸[α , β -エチレン性不飽和カルボン酸、例えば、(メタ)アクリル酸などの重合性不飽和モノカルボン酸、重合性不飽和多価カルボン酸(イタコン酸、マレイン酸、フマル酸など)、前記多価カルボン酸の酸無水物又はモノエステル(マレイン酸モノエチルなどのモノC₁₋₁₀アルキルエステルなど)など]とオレフィン(エチレン、プロピレンなどの α -C₂₋₁₀オレフィンなど)との共重合体などが挙げられる。

[0088] これらの有機カルボン酸又は有機カルボン酸金属塩は、単独で又は二種以上組み合わせ使用できる。

[0089] 好ましい有機カルボン酸は、オレフィン類と(メタ)アクリル酸との共重合体、オキシ酸(グリコール酸、乳酸、12-ヒドロキシステアリン酸)などである。

[0090] 好ましい有機カルボン酸金属塩は、アルカリ(土類)金属有機カルボン酸塩(酢酸マグネシウム、酢酸カルシウム、クエン酸リチウム、クエン酸ナトリウム、クエン酸カリウム、クエン酸カルシウム、ステアリン酸リチウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、12-ヒドロキシステアリン酸リチウム、12-ヒドロキシステアリン酸マグネシウム、12-ヒドロキシステアリン酸カルシウムなど)、アイオノマー樹脂(前記重合性不飽和多価カルボン酸とオレフィンとの共重合体に含有されるカルボキシル基の少なくとも一部がアルカリ(土類)金属、亜鉛などの金属イオンにより中和されている樹脂)な

どである。前記アイオノマー樹脂は、例えば、ACLYN(アライド・シグナル社製)、ハイミラン(三井デュポンポリケミカル社製)、サーリン(デュポン社製)などとして市販されている。

[0091] (b) アルカリ又はアルカリ土類金属化合物

アルカリ又はアルカリ土類金属化合物には、CaO、MgOなどの金属酸化物、LiOH、Ca(OH)₂、Mg(OH)₂などの金属水酸化物、金属無機酸塩(Li₂CO₃、Na₂CO₃、K₂CO₃、CaCO₃、MgCO₃などの金属炭酸塩、ホウ酸塩やリン酸塩などの無機酸塩など)などの無機化合物が含まれ、特に、金属酸化物及び金属水酸化物が好ましい。前記化合物のうち、アルカリ土類金属化合物が好ましい。

[0092] これらのアルカリ又はアルカリ土類金属化合物は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

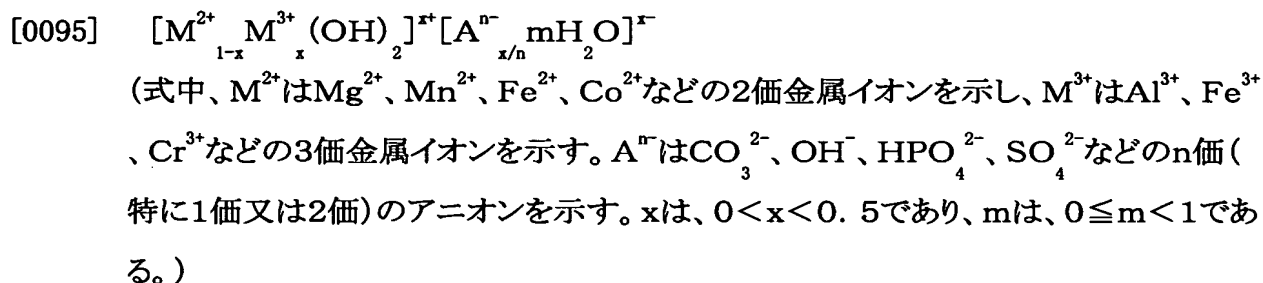
[0093] (c) ホスフィン系化合物

ホスフィン系化合物には、アルキルホスフィン(例えば、トリエチルホスフィン、トリプロピルホスフィン、トリブチルホスフィンなどのトリC₁₋₁₀アルキルホスフィンなど)、シクロアルキルホスフィン(例えば、トリシクロヘキシルホスフィンなどのトリC₅₋₁₂シクロアルキルホスフィンなど)、アリールホスフィン(例えば、トリフェニルホスフィン、p-トリルジフェニルホスフィン、ジ-p-トリルフェニルホスフィン、トリ-m-アミノフェニルホスフィン、トリ-2, 4-ジメチルフェニルホスフィン、トリ-2, 4, 6-トリメチルフェニルホスフィン、トリ-o-トリルホスフィン、トリ-m-トリルホスフィン、トリ-p-トリルホスフィンなどのトリC₆₋₁₂アリールホスフィンなど)、アラルキルホスフィン(例えば、トリ-o-アニシルホスフィン、トリ-p-アニシルホスフィンなどのトリC₆₋₁₂アリールC₁₋₄アルキルホスフィンなど)、アリールアルケニルホスフィン(例えば、ジフェニルビニルホスフィン、アリルジフェニルホスフィンなどのジC₆₋₁₂アリールC₂₋₁₀アルケニルホスフィンなど)、アリールアラルキルホスフィン(例えば、p-アニシルジフェニルホスフィンなどのジC₆₋₁₂アリール(C₆₋₁₂アリールC₁₋₄アルキル)ホスフィンやジ-p-アニシルフェニルホスフィンなどのC₆₋₁₂アリールジ(C₆₋₁₂アリールC₁₋₄アルキル)ホスフィンなど)、アルキルアリールアラルキルホスフィン(例えば、メチルフェニル-p-アニシルホスフィンなどのC₁₋₁₀アルキルC₆₋₁₂アリール(C₆₋₁₂アリールC₁₋₄アルキル)ホスフィンなど)、ビスホスフィン類[例えば、1, 4-ビス(ジフェニル

ルホスフィノ)ブタンなどのビス(ジC₆₋₁₂ アリールホスフィノ)C₁₋₁₀ アルカン]などが例示できる。これらのホスフィン化合物は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0094] (d) ハイドロタルサイト

ハイドロタルサイトとしては、特開昭60-1241号公報及び特開平9-59475号公報などに記載されているハイドロタルサイト類、例えば、下記式で表されるハイドロタルサイト化合物などが使用できる。



これらのハイドロタルサイトは、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0096] なお、ハイドロタルサイトは、「DHT-4A」、「DHT-4A-2」、「アルカマイザー」などとして協和化学工業(株)から入手可能である。

[0097] (e) ゼオライト

ゼオライトとしては、特に制限されないが、例えば、特開平7-62142号公報に記載されているゼオライト[最小単位セルがアルカリ及び／又はアルカリ土類金属の結晶性アルミノケイ酸塩であるゼオライト(A型、X型、Y型、L型及びZSM型ゼオライト、モルデン沸石型ゼオライト;チャバザイト、モルデン沸石、ホージャサイトなどの天然ゼオライトなど)など]などが使用できる。

[0098] これらのゼオライトは、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0099] 前記耐熱安定剤は、1種で又は2種以上組み合わせて使用できる。特に、ホルムアルデヒド抑制剤としての前記塩基性窒素含有化合物と、ホスフィン化合物、有機カルボン酸又は有機カルボン酸金属塩、アルカリ又はアルカリ土類金属化合物、ハイドロタルサイト、及びゼオライトから選択された少なくとも一種とを組み合わせると、ごく少量であっても、樹脂組成物に対して高い耐熱安定性を付与することができる。

[0100] (安定剤の割合)

安定剤の割合は、その種類に応じて選択できる。例えば、酸化防止剤(特に、ヒンダードフェノール系化合物及び／又はヒンダードアミン系化合物)の割合は、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、0.001〜5重量部、好ましくは0.005〜3重量部、さらに好ましくは0.01〜2重量部程度である。

[0101] ホルムアルデヒド抑制剤の割合は、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、0.001〜20重量部、好ましくは0.01〜10重量部、さらに好ましくは0.01〜5重量部(例えば、0.01〜2重量部)、特に0.02〜5重量部(例えば、0.02〜2重量部)程度である。

[0102] 加工安定剤の割合は、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、0.001〜10重量部、好ましくは0.01〜5重量部(例えば、0.03〜3重量部)程度、特に0.03〜2重量部程度である。

[0103] 耐熱安定剤の割合は、例えば、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、0.001〜10重量部、好ましくは0.001〜5重量部(特に0.01〜2重量部)程度の範囲から選択できる

また、各安定剤(酸化防止剤、加工安定剤、耐熱安定剤又は耐候安定剤)と、ホルムアルデヒド抑制剤との割合は、前者／後者(重量比)＝99／1〜1／99、好ましくは98／2〜2／98、さらに好ましくは95／5〜10／90程度であってもよい。

[0104] [他の添加剤]

本発明のポリアセタール樹脂組成物は、必要に応じて、さらに、慣用の添加剤、例えば、耐候(光)安定剤、耐衝撃性改良剤、光沢性制御剤、摺動性改良剤、着色剤、充填剤、消臭剤(アミン系化合物消臭剤など)、核剤(タルク、ボロンナイトライドなど)、帯電防止剤、難燃剤、界面活性剤、抗菌剤、抗カビ剤、芳香剤、発泡剤、相容化剤、物性改良剤(ホウ酸又はその誘導体など)、香料、各種ポリマー[ポリカーボネート系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリエステル系樹脂(ポリD, L-又はD/L-乳酸、ポリグリコール酸、ポリ(グリコール酸/乳酸)共重合体などの脂肪族ポリエステルの単独又は共重合体など)など]を含んでいてもよい。これらのうち、特に、耐候安定剤、耐衝撃性改良剤、光沢性制御剤、摺動性改良剤、着色剤、充填剤が好ましい。これらの添加剤は、単独で又は2種以上組み合わせて添

加してもよい。

[0105] (耐候(光)安定剤)

耐候(光)安定剤としては、(a)ベンゾトリアゾール系化合物、(b)ベンゾフェノン系化合物、(c)芳香族ベンゾエート系化合物、(d)シアノアクリレート系化合物、(e)シュウ酸アニリド系化合物、(f)ヒドロキシフェニル-1, 3, 5-トリアジン系化合物、(g)ヒンダードアミン系化合物などが挙げられる。

[0106] 前記(a)ベンゾトリアゾール系化合物としては、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-*t*-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-*t*-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジイソアミルフェニル)ベンゾトリアゾールなどのヒドロキシル基及びアルキル(C_{1-6} アルキル)基置換アリール基を有するベンゾトリアゾール類；2-[2'-ヒドロキシ-3', 5'-ビス(α , α -ジメチルベンジル)フェニル]ベンゾトリアゾールなどのヒドロキシル基及びアラルキル(又はアリール)基置換アリール基を有するベンゾトリアゾール類；2-(2'-ヒドロキシ-4'-オクトキシフェニル)ベンゾトリアゾールなどのヒドロキシル基及びアルコキシ(C_{1-12} アルコキシ)基置換アリール基を有するベンゾトリアゾール類などが挙げられる。好ましいベンゾトリアゾール系化合物は、ヒドロキシル基及び C_{3-6} アルキル基置換 C_{6-10} アリール(特にフェニル)基を有するベンゾトリアゾール類、ならびにヒドロキシル基及び C_{6-10} アリール- C_{1-6} アルキル(特に、フェニル- C_{1-4} アルキル)基置換アリール基を有するベンゾトリアゾール類などである。

[0107] 前記(b)ベンゾフェノン系化合物としては、複数のヒドロキシル基を有するベンゾフェノン類(2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノンなどのジ乃至テトラヒドロキシベンゾフェノン；2-ヒドロキシ-4-オキシベンジルベンゾフェノンなどのヒドロキシル基及びヒドロキシル置換アリール又はアラルキル基を有するベンゾフェノン類など)；ヒドロキシル基及びアルコキシ(C_{1-16} アルコキシ)基を有するベンゾフェノン類(2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ドデシルオキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノンなど)などが挙げられる。好ましいベンゾフェノン系化合物は、ヒドロキシル

基と共にヒドロキシル基置換 C_{6-10} アリール(又は C_{6-10} アリール- C_{1-4} アルキル)基を有するベンゾフェノン類、特に、ヒドロキシル基とともにヒドロキシル基置換フェニル C_{1-2} アルキル基を有するベンゾフェノン類などである。

- [0108] 前記(c)芳香族ベンゾエート系化合物としては、p-tert-ブチルフェニルサリシレート、p-オクチルフェニルサリシレートなどのアルキルフェニルサリシレート類などが挙げられる。
- [0109] 前記(d)シアノアクリレート系化合物としては、2-エチルヘキシル-2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリレート、エチル-2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリレートなどのシアノ基含有ジフェニルアクリレート類などが挙げられる。
- [0110] 前記(e)シュウ酸アニリド系化合物としては、N-(2-エチルフェニル)-N'-(2-エトキシ-5-tert-ブチルフェニル)シュウ酸ジアミド、N-(2-エチルフェニル)-N'-(2-エトキシフェニル)シュウ酸ジアミドなどの窒素原子上に置換されていてもよいフェニル基などを有するシュウ酸ジアミド類が挙げられる。
- [0111] 前記(f)ヒドロキシフェニル-1, 3, 5-トリアジン系化合物としては、2, 4-ジフェニル-6-(2-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジフェニル-6-(2, 4-ジヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジフェニル-6-(2-ヒドロキシ-4-メトキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジフェニル-6-(2-ヒドロキシ-4-エトキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジフェニル-6-(2-ヒドロキシ-4-プロポキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジフェニル-6-(2-ヒドロキシ-4-ブトキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジフェニル-6-(2-ヒドロキシ-4-ヘキシルオキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジフェニル-6-(2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジフェニル-6-(2-ヒドロキシ-4-ドデシルオキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジ-p-トリル-6-(2-ヒドロキシ-4-メトキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジ-p-トリル-6-(2-ヒドロキシ-4-プロポキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジ-p-トリル-6-(2-ヒドロキシ-4-ブトキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジ-p-トリル-6-(2-ヒドロキシ-4-ヘキシルオキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジ-p-トリル-6-(2-ヒドロキシ-4-ペントキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジ-p-トリル-6-(2-ヒドロキシ-4-

オクチルオキシフェニル)−1, 3, 5−トリアジン、2, 4−ジ(2, 4−ジメチルフェニル)−6
 −(2−ヒドロキシ−4−メトキシフェニル)−1, 3, 5−トリアジン、2, 4−ジ(2, 4−ジメチル
 フェニル)−6−(2−ヒドロキシ−4−プロポキシフェニル)−1, 3, 5−トリアジン、2, 4−ジ
 (2, 4−ジメチルフェニル)−6−(2−ヒドロキシ−4−ブトキシフェニル)−1, 3, 5−トリア
 ジン、2, 4−ジ(2, 4−ジメチルフェニル)−6−(2−ヒドロキシ−4−ヘキシルオキシフェ
 ニル)−1, 3, 5−トリアジンなどのジC₆₋₁₅ アリール−(ヒドロキシ−C₁₋₂₀ アルコキシフェニ
 ル)−1, 3, 5−トリアジン類; 2, 4−ジフェニル−6−(2−ヒドロキシ−4−ベンジルオキシ
 フェニル)−1, 3, 5−トリアジン、2, 4−ジ−p−トリル−6−(2−ヒドロキシ−4−ベンジルオ
 キシフェニル)−1, 3, 5−トリアジン、2, 4−ジ(2, 4−ジメチルフェニル)−6−(2−ヒドロ
 キシ−4−ベンジルオキシフェニル)−1, 3, 5−トリアジンなどのジC₆₋₁₅ アリール−(ヒドロ
 キシ−C₆₋₁₀ アリールC₁₋₄ アルキルオキシフェニル)−1, 3, 5−トリアジン類; 2, 4−ジフ
 ェニル−6−(2−ヒドロキシ−4−(2−ブトキシエトキシ)フェニル)−1, 3, 5−トリアジン、2
 , 4−ジ−p−トリル−6−(2−ヒドロキシ−4−(2−ヘキシルオキシエトキシ)フェニル)−1,
 3, 5−トリアジンなどのジC₆₋₁₅ アリール−(ヒドロキシ−C₁₋₁₀ アルコキシエトキシフェニ
 ル)−1, 3, 5−トリアジン類などが挙げられる。

[0112] 前記(g)ヒンダードアミン系化合物としては、前記酸化防止剤の項で例示の化合物
 などが挙げられる。

[0113] 耐候(光)安定剤は、単独で用いてもよく、同種又は異種の化合物を、2種以上組
 み合わせて使用してもよい。耐候安定剤は、ヒンダードアミン系化合物(g)と、他の耐
 候(光)安定剤(a)−(f)から選択された少なくとも一種とを併用するのが好ましく、特
 に、ベンゾトリアゾール系化合物(a)と、ヒンダードアミン系化合物(f)とを併用するの
 が好ましい。ヒンダードアミン系化合物と、他の耐候安定剤(特にベンゾトリアゾール
 系化合物)との割合は、例えば、前者/後者(重量比)=0/100〜80/20、好まし
 くは10/90〜70/30、さらに好ましくは20/80〜60/40程度である。

[0114] 耐候(光)安定剤の含有量は、例えば、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、0
 〜5重量部(例えば、0.01〜5重量部)、好ましくは0.1〜4重量部、さらに好ましく
 は0.1〜2重量部程度であってもよい。

[0115] (耐衝撃性改良剤)

耐衝撃性改良剤又は低光沢性付与剤としては、アクリル系コアシェルポリマー（特開平12-26705号公報に記載のコアシェルポリマーなど）、ポリウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂（熱可塑性ポリエステル）、スチレン系エラストマー（SBS, SEBS, 水添SEBS, SIS, SEPS, ABS, AES樹脂など）などが例示できる。耐衝撃性改良剤の使用量は、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、例えば、0-100重量部（例えば、1-100重量部）、好ましくは2-75重量部、さらに好ましくは3-60重量部程度であってもよい。

[0116] （光沢性制御剤）

光沢性制御剤としては、耐衝撃性改良剤の項で例示の樹脂の他、アクリル系樹脂[ポリ(メタ)アクリル酸メチルなどのアルキル(メタ)アクリレートの単独重合体又は共重合体、AS樹脂、AES樹脂など]、スチレン系樹脂（ポリスチレンなど）などが例示できる。光沢性制御剤の使用量は、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、例えば、0-30重量部（例えば、0.01-20重量部）、好ましくは0.02-10重量部、さらに好ましくは0.05-5重量部程度であってもよい。

[0117] （摺動性改良剤）

摺動性改良剤としては、オレフィン系樹脂、シリコーン系樹脂、フッ素系樹脂などが例示できる。摺動性改良剤の使用量は、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、例えば、0-50重量部（例えば、0.1-50重量部）、好ましくは1-30重量部、さらに好ましくは3-20重量部程度であってもよい。

[0118] （着色剤）

前記着色剤としては、各種染料または顔料が使用できる。染料は溶剤染料が好ましく、アゾ系染料、アントラキノン系染料、フタロシアニン系染料、又はナフトキノ系染料などが挙げられる。顔料については、無機顔料及び有機顔料のいずれも使用できる。

[0119] 無機顔料としては、チタン系顔料、亜鉛系顔料、カーボンブラック（ファーネスブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラックなど）、鉄系顔料、モリブデン系顔料、カドミウム系顔料、鉛系顔料、コバルト系顔料、及びアルミニウム系顔料などが例示できる。

[0120] 有機顔料としては、アゾ系顔料、アントラキノン系顔料、フタロシアニン系顔料、キナクリドン系顔料、ペリレン系顔料、ペリノン系顔料、イソインドリン系顔料、ジオキサジン系顔料、又はスレン系顔料などが例示できる。

[0121] 上記のような着色剤は、単独で用いてもよく、また複数の着色剤を組み合わせ用いてもよい。光遮蔽効果の高い着色剤(カーボンブラック、チタン白(酸化チタン)、フタロシアニン系顔料、ペリレン系黒色顔料(例えば、WO03/010241号公報、WO03/010242号公報などに記載されている顔料)など、特にカーボンブラック及びペリレン系黒色顔料)を用いると、耐候(光)性を向上できる。

[0122] 着色剤の使用量は、例えば、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、0〜5重量部(例えば、0.01〜5重量部)、好ましくは0.1〜4重量部、さらに好ましくは0.1〜2重量部程度である。

[0123] (充填剤)

本発明の樹脂組成物では、成形品の性能を向上させるために、さらに、慣用の繊維状、板状、粉粒状などの充填剤を単独で又は二種以上組み合わせて配合してもよい。繊維状充填剤としては、無機繊維(ガラス繊維、炭素繊維、ボロン繊維、チタン酸カリウム繊維(ウイスキー)等)、有機繊維(アミド繊維など)等が例示できる。板状充填剤としては、ガラスフレーク、マイカ、グラファイト、各種金属箔などが例示できる。粉粒状充填剤としては、金属酸化物(酸化亜鉛、アルミナなど)、硫酸塩(硫酸カルシウム、硫酸マグネシウムなど)、炭酸塩(炭酸カルシウムなど)、ガラス類(ミルドファイバー、ガラスビーズ、ガラスバルーンなど)、ケイ酸塩(タルク、カオリン、シリカ、ケイソウ土、クレイ、ウォラスナイトなど)、硫化物(二硫化モリブデン、二硫化タングステンなど)、炭化物(フッ化黒鉛、炭化ケイ素など)、活性炭、窒化ホウ素などが例示できる。

[0124] 充填剤の使用量は、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、例えば、0〜100重量部(例えば、1〜100重量部)、好ましくは3〜80重量部、さらに好ましくは5〜50重量部程度である。

[0125] [ポリアセタール樹脂組成物の製造方法]

ポリアセタール樹脂組成物は、粉粒状混合物や、熔融混合物であってもよく、特定のトリオキサン含有量の前記ポリアセタール樹脂(例えば、トリオキサン含有量が100

ppm以下のポリアセタール樹脂)と、酸化防止剤、ホルムアルデヒド抑制剤、加工安定剤および耐熱安定剤から選択された少なくとも1種の安定剤と、必要により他の添加剤[耐候(光)安定剤、耐衝撃改良剤、摺動性改良剤、光沢性制御剤、着色剤、充填剤など]とを慣用の方法で混合することにより調製できる。

[0126] 具体的なポリアセタール樹脂組成物の調製方法(およびその成形方法)としては、例えば、(1)全成分を主フィードロからフィードして、押出機により混練して押出してペレットを調製した後、成形する方法、(2)ホルムアルデヒド抑制剤を含まない成分(成分として、ポリアセタール樹脂、酸化防止剤などの他の安定剤、他の添加剤など)を主フィードロから、そして少なくともホルムアルデヒド抑制剤を含む成分(他成分として、ポリアセタール樹脂、酸化防止剤などの他の安定剤、他の添加剤など)をサイドフィードロからフィードして、押出機により混練押出してペレットを調製した後、成形する方法、(3)一部のホルムアルデヒド抑制剤を含む各成分(他成分として、ポリアセタール樹脂、酸化防止剤などの他の安定剤、他の添加剤など)を主フィードロから、そして残り又は他種のホルムアルデヒド抑制剤を含む成分(他成分として、ポリアセタール樹脂、酸化防止剤などの他の安定剤、他の添加剤など)をサイドフィードロからフィードして、押出機により混練押出してペレットを調製した後、成形する方法、(4)一旦組成の異なるペレット(マスターバッチ)を調製し、そのペレットを所定量混合(希釈)して成形に供し、所定の組成の成形品を得る方法、(5)ポリアセタール樹脂のペレットに安定剤(ホルムアルデヒド抑制剤など)を散布、コーティングなどにより付着させた後、成形し、所定の組成の成形品を得る方法などが挙げられる。

[0127] 特に、前記の調製方法(1)、(2)及び(3)において1ヶ所以上の脱揮口(例えば、脱揮ベント口)を有する押出機(一軸又は二軸押出機)で溶融混合するポリアセタール樹脂組成物の調製方法が好ましい。また、ホルムアルデヒド抑制剤の一部又は全部を押出機の途中部から供給(サイドフィード)して混合する方法(2)および(3)では、脱揮口(例えば、脱揮ベント口)の途中(前又は後)からサイドフィード可能である。さらに、押出調製過程(溶融混合過程)において、加工助剤[例えば、水及びアルコール類(メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、*n*-プロピルアルコールなどのC₁₋₄アルコールなど)から選択された少なくとも1種]を添加(例えば、プリブレンド又は

脱揮ベントロより前のフィードロからの注入など)し、脱揮口(例えば、脱揮ベントロ)から前記加工助剤を含む揮発成分を脱揮除去する調製法を用いることにより、成形品から溶出するトリオキサン量および成形品から発生するホルムアルデヒド量を一層低減することができる。このような加工助剤として添加する水及び／又はアルコール類の量は、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、通常、0〜20重量部であり、好ましくは0.01〜10重量部、さらに好ましくは0.1〜5重量部である。

[0128] また、特に、前記ポリアセタール樹脂と、ホルムアルデヒド抑制剤(特に、尿素系化合物およびヒドラジド系化合物から選択された少なくとも1種のホルムアルデヒド抑制剤)とを押出機で熔融混合する場合には、ホルムアルデヒド抑制剤のホルムアルデヒドの反応捕捉速度が早い一方、ホルムアルデヒドの反応捕捉量も限定されているため、押出機のサイドフィードロから少なくともホルムアルデヒド抑制剤をサイドフィードして混合する押出調製法、及び／又は押出機内での熔融混練時間(平均滞留時間)を短時間(例えば、300秒以下、好ましくは250秒以下、さらに好ましくは200秒以下、特に、10〜150秒程度)とする押出調製法が好ましく用いられる。

[0129] なお、成形品に用いられる組成物の調製において、基体であるポリアセタール樹脂の粉粒体(例えば、ポリアセタール樹脂の一部又は全部を粉碎した粉粒体)と他の成分(酸化防止剤、ホルムアルデヒド抑制剤、加工安定剤、耐熱安定剤、耐侯(光)安定剤、耐衝撃改良剤又は低光沢性付与剤、摺動性改良剤、着色剤、充填剤など)を混合して熔融混練すると、添加物の分散を向上させるのに有利である。

[0130] また、前記溶媒処理及び／又は加熱処理を行う場合には、前述のように、溶媒処理及び／又は加熱処理されていてもよいポリアセタール樹脂(特に、トリオキサン含有量100ppm以下のポリアセタール樹脂などの溶媒処理及び／又は加熱処理されたポリアセタール樹脂、すなわち、前記特定のトリオキサン含有量を有するポリアセタール樹脂)と安定剤(酸化防止剤、ホルムアルデヒド抑制剤、加工安定剤及び耐熱安定剤から選択された少なくとも一種)と(必要に応じて他の添加剤と)を、前記調製方法(1)〜(5)などの方法で押出機により熔融混合し、押出して樹脂組成物(特にペレット)を調製したのち、さらに、得られた組成物(特に、ペレット状組成物)に対して、前記媒体処理及び／又は加熱処理を行ってもよい。

[0131] 本発明のポリアセタール樹脂組成物は、成形品からのトリオキサンの溶出及びトリオキサンを含む揮発性有機化合物の発生を顕著に抑制でき、慣用の成形方法、例えば、射出成形、押出成形、圧縮成形、ブロー成形、真空成形、発泡成形、回転成形、ガスインジェクションモールドニングなどの方法で、種々の成形品を成形するのに有用である。

[0132] (成形品)

前記ポリアセタール樹脂組成物で構成された本発明のポリアセタール樹脂成形品は、特定のポリアセタール樹脂と、特定の安定剤(酸化防止剤、ホルムアルデヒド抑制剤、加工安定剤、耐熱安定剤)とを組み合わせ含んでおり、押出及び／又は成形加工安定性に優れるとともに、成形品からのトリオキサンの溶出量及びトリオキサンを含む揮発性有機化合物の発生量が極めて少ない。すなわち、従来のポリアセタール樹脂で構成された成形品では、一定量のトリオキサンが溶出し、トリオキサンを含む揮発性有機化合物が発生する。例えば、一般に市販されているポリアセタール樹脂成形品からのトリオキサンの水溶出量は10〜20ppm程度であり、トリオキサンを含む揮発性有機化合物の発生量は20〜30 $\mu\text{g/g}$ 程度である。

[0133] これに対して、本発明のポリアセタール樹脂成形品は、トリオキサン含有量が極めて少ないポリアセタール樹脂と安定剤とを含む組成物を用いるため、成形品からのトリオキサンの溶出量(蒸留水で2時間還流加熱抽出処理したときのトリオキサン溶出量)を、成形品1kg当たり、10mg以下(0〜10mg、例えば、0.005〜10mg)、好ましくは5mg以下(0〜5mg、例えば、0.01〜5mg)、さらに好ましくは1mg以下(0〜1mg、例えば、0.03〜1mg)に低減できる。

[0134] なお、トリオキサンの溶出量は、ポリアセタール樹脂成形品を、蒸留水(50mL/dm²)で2時間還流加熱抽出処理し、得られた抽出液をGC/MS法で定量することにより、ポリアセタール樹脂成形品の重量当たりのトリオキサン溶出量(mg/kg)として、求めることができる。

[0135] また、本発明のポリアセタール樹脂成形品からのトリオキサンを含む揮発性有機化合物の発生量[120℃、5時間の加熱条件下(ドイツ自動車工業会規格VDA277に準拠した評価条件)で発生するアセトン換算した揮発性有機化合物量]を、成形品1

g当たり、 $15\mu\text{g}$ 以下 ($0\sim 15\mu\text{g}$ 、例えば、 $0.005\sim 15\mu\text{g}$)、好ましくは $10\mu\text{g}$ 以下 ($0\sim 10\mu\text{g}$ 、例えば、 $0.01\sim 10\mu\text{g}$)、さらに好ましくは $5\mu\text{g}$ 以下 ($0\sim 5\mu\text{g}$ 、例えば、 $0.03\sim 5\mu\text{g}$)に低減できる。

[0136] さらに、安定剤としてホルムアルデヒド抑制剤を配合した場合には、トリオキサン溶出量を極めて低レベルに低減できる(例えば 10mg/kg 以下)こと、さらにトリオキサンを含む揮発性有機化合物の発生量を極めて低レベルに低減できる(例えば $15\mu\text{g}$ 以下)ことに加えて、成形品からのホルムアルデヒド発生量も効果的に低減できる。特に、ホルムアルデヒド抑制剤としての塩基性窒素化合物(特に、アミノトリアジン系化合物、尿素系化合物、ヒドラジン系化合物)の添加によりこれまで到達し得なかった領域までホルムアルデヒド発生量を抑制できる。例えば、一般に市販されているポリアセタール成形品のホルムアルデヒド発生量は、乾式(恒温乾燥雰囲気下)において表面積 1cm^2 当たり $2\sim 5\mu\text{g}$ 程度であり、湿式(恒温湿潤雰囲気下)において表面積 1cm^2 当たり $3\sim 6\mu\text{g}$ 程度である。

[0137] これに対して本発明の成形品では、乾式において、ホルムアルデヒド発生量は、成形品の表面積 1cm^2 当たり $1.5\mu\text{g}$ 以下、好ましくは $1.0\mu\text{g}$ 以下(例えば、 $0\sim 1.0\mu\text{g}$)、さらに好ましくは $0.6\mu\text{g}$ 以下(例えば、 $0\sim 0.6\mu\text{g}$)程度であり、通常、 $0.001\sim 1.0\mu\text{g}$ である。特に、ポリアセタール樹脂の種類やトリオキサン濃度、使用するホルムアルデヒド抑制剤や、他の添加剤(ヒンダードフェノール系化合物など)の組合せやその使用割合を調整することにより、成形品の表面積 1cm^2 当たり $0.1\mu\text{g}$ 以下、例えば、 $0\sim 0.09\mu\text{g}$ 、好ましくは $0.005\sim 0.09\mu\text{g}$ 、さらに好ましくは $0.008\sim 0.08\mu\text{g}$ 程度のホルムアルデヒド発生量を達成することも可能である。

[0138] また、湿式において、ホルムアルデヒド発生量は、成形品の表面積 1cm^2 当たり $2.5\mu\text{g}$ 以下 ($0\sim 2\mu\text{g}$ 程度)、好ましくは $1.2\mu\text{g}$ 以下(例えば、 $0\sim 1.2\mu\text{g}$)、さらに好ましくは $0.4\mu\text{g}$ 以下(例えば、 $0\sim 0.4\mu\text{g}$)、さらには $0\sim 0.2\mu\text{g}$ 程度も達成可能であり、通常、 $0.001\sim 1.2\mu\text{g}$ 程度である。特に、ポリアセタール樹脂の種類やトリオキサン濃度、使用するホルムアルデヒド抑制剤や、他の添加剤(ヒンダードフェノール系化合物など)の組合せやその使用割合を調整することにより、成形品の表面積 1cm^2 当たり $0.2\mu\text{g}$ 以下、例えば、 $0\sim 0.15\mu\text{g}$ 、好ましくは $0.005\sim 0.1\mu\text{g}$ 、さら

に好ましくは0.01〜0.09 μg 程度のホルムアルデヒド発生量とすることも可能である。

- [0139] ポリアセタール樹脂成形品は、乾式及び湿式のいずれか一方において、前記ホルムアルデヒド発生量を有していてもよいが、特に、乾式及び湿式の双方において、前記ホルムアルデヒド発生量を有している成形品がより厳しい環境に対応できる材料として好ましく使用される。
- [0140] なお、乾式でのホルムアルデヒド発生量は、次のようにして測定できる。
- [0141] ポリアセタール樹脂成形品を、必要により切断して表面積を測定した後、その成形品の適当量(例えば、表面積10〜50 cm^2 となる程度)を密閉容器(容量20ml)に入れ、温度80℃で24時間放置する。その後、この密閉容器中に水を5ml注入し、この水溶液のホルマリン量をJIS K0102, 29(ホルムアルデヒドの項)に従って定量し、成形品の表面積当たりのホルムアルデヒド発生量($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)を求める。
- [0142] また、湿式でのホルムアルデヒド発生量は、次のようにして測定できる。
- [0143] ポリアセタール樹脂成形品を、必要により切断して表面積を測定した後、その成形品の適当量(例えば、表面積10〜100 cm^2 となる程度)を、蒸留水50mlを含む密閉容器(容量1L)の蓋に吊下げて密閉し、恒温槽内に温度60℃で3時間放置する。その後、室温で1時間放置し、密閉容器中の水溶液のホルマリン量をJIS K0102, 29(ホルムアルデヒドの項)に従って定量し、成形品の表面積当たりのホルムアルデヒド発生量($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)を求める。
- [0144] 本発明における前記トリオキサン溶出量の数値規定、トリオキサンを含む揮発性有機化合物の発生量の数値規定、さらにはホルムアルデヒド発生量の数値規定は、特定品質(特定のトリオキサン含有量)のポリアセタール樹脂と、特定の安定剤とを含む限り、慣用の添加剤(通常安定剤、改質剤など)を含有するポリアセタール樹脂組成物の成形品についてだけでなく、無機充填剤、他のポリマーなどを含有する組成物の成形品においても、その成形品の表面の大部分(例えば、50〜100%)がポリアセタール樹脂で構成された成形品(例えば、多色成形品や被覆成形品など)についても適用可能である。
- [0145] 本発明の成形品は、トリオキサンが弊害となるいずれの用途にも使用可能であるが

、特に、食品用部品、自動車部品、電気・電子部品(能動部品や受動部品など)、建材・配管部品、日用品(生活)・化粧品用部品、医用(医療・治療)部品、及び写真用部品などとして好適に使用される。

- [0146] より具体的には、食品用部品としては、食器類(容器、トレー、スプーンなど)、食品・調理道具類(エアーローラー、メッシュローラー、包丁など)、コック類(飲料水コックなど)、パッケージ類、調理機器部品(アイスクリームメーカー部品など)、フリーザー部品、洗浄器部品(野菜洗浄器、食器洗浄器、洗ビン器など)、乾燥器部品(食器乾燥器など)、浄水器部品、ポット部品、魔法瓶部品、ジャー部品、ミキサー部品などが例示できる。
- [0147] 自動車部品としては、インナーハンドル、フェーエルトランクオープナー、シートベルトバックル、アシストラップ、各種スイッチ、ノブ、レバー、クリップなどの内装部品、メーターやコネクターなどの電気系統部品、オーディオ機器やカーナビゲーション機器などの車載電気・電子部品、ウインドウレギュレーターのキャリアープレートに代表される金属と接触する部品、ドアロックアクチュエーター部品、ミラー部品、ワイパーモーターシステム部品、燃料系統の部品などの機構部品が例示できる。
- [0148] 電気・電子部品(機構部品)としては、ポリアセタール樹脂成形品で構成され、かつ金属接点が多数存在する機器の部品又は部材[例えば、カセットテープレコーダなどのオーディオ機器、VTR(ビデオテープレコーダ)、8mmビデオ、ビデオカメラなどのビデオ機器、又はコピー機、ファクシミリ、ワードプロセサー、コンピュータなどのOA(オフィスオートメーション)機器、更にはモーター、発条などの駆動力で作動する玩具、電話機、コンピュータなどに付属するキーボードなど]などが例示できる。具体的には、シャーシ(基盤)、ギヤー、レバー、カム、プーリー、軸受けなどが挙げられる。さらに、少なくとも一部がポリアセタール樹脂成形品で構成された光及び磁気メディア部品(例えば、金属薄膜型磁気テープカセット、磁気ディスクカートリッジ、光磁気ディスクカートリッジなど)、更に詳しくは、音楽用メタルテープカセット、デジタルオーディオテープカセット、8mmビデオテープカセット、フロッピー(登録商標)ディスクカートリッジ、ミニディスクカートリッジなどにも適用可能である。光及び磁気メディア部品の具体例としては、テープカセット部品(テープカセットの本体、リール、ハブ、ガイド、

ローラー、ストッパー、リッドなど)、ディスクカートリッジ部品(ディスクカートリッジの本体(ケース)、シャッター、クランピングプレートなど)などが挙げられる。

- [0149] さらに、本発明のポリアセタール樹脂成形品は、照明器具、建具、配管、コック、蛇口、トイレ周辺機器部品などの建材・配管部品、ファスナー類(スライドファスナー、スナップファスナー、面ファスナー、レールファスナーなど)、文具、リップクリーム・口紅容器、スプレーノズル、スプレー容器、エアゾール容器、一般的な容器、注射針のホルダー、カメラ部品、写真フィルム部品などの広範な生活関係部品・化粧関係部品・医用関係部品、写真用関係部品に好適に使用される。

産業上の利用可能性

- [0150] 本発明は、トリオキサンが弊害となるいずれの用途、例えば、食品用部品、自動車部品、電気・電子部品(能動部品や受動部品など)、建材・配管部品、日用品(生活)・化粧品用部品、医用(医療・治療)部品、写真用部品として好適に使用される。

実施例

- [0151] 以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。
- [0152] なお、実施例及び比較例において、成形品からのトリオキサンの熱水溶出量、成形品からのトリオキサンを含む揮発性有機化合物量、乾式及び湿式での成形品からのホルムアルデヒドの発生量について、以下のようにして評価した。

- [0153] [成形品からのトリオキサン溶出量]

試験片(50mm×50mm×2mm)2枚(総表面積約108dm²)のポリアセタール樹脂成形品を、蒸留水54mLで2時間還流加熱抽出処理して、抽出液をGC/MS法で定量し、ポリアセタール樹脂成形品の重量当たりのトリオキサン溶出量(mg/kg)を求めた。

- [0154] [乾式での成形品からのホルムアルデヒド発生量]

試験片(2mm×2mm×50mm)10個(総表面積約40cm²)の樹脂サンプルを密閉容器(容量20mL)に入れ、温度80℃で24時間、恒温槽内で加熱した後、室温に空冷し、蒸留水5mLをシリンジにて注入した。この水溶液のホルムアルデヒド量を、JIS K0102, 29(ホルムアルデヒドの項)に従って定量し、表面積当たりのホルムアル

デヒドガス発生量($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)を算出した。

[0155] [湿式での成形品からのホルムアルデヒド発生量]

平板状試験片(100mm×40mm×2mm;総表面積85.6 cm^2)を蒸留水50mLを含むポリエチレン製瓶(容量1L)の蓋に2枚吊下げて密閉し、恒温槽内に温度60℃で3時間放置した後、室温で1時間静置した。ポリエチレン製瓶中の水溶液のホルマリン量をJISK 0102, 29(ホルムアルデヒドの項)に従って定量し、表面積当たりのホルムアルデヒドガス発生量($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)を算出した。

[0156] [成形品からの揮発性有機化合物量]

成形品からの揮発性有機化合物量は、VDA277(ドイツ自動車工業会規格)に準拠して測定した。

[0157] ポリアセタール樹脂成形品(100mm×40mm×2mm)を10〜25mgに切断したサンプル約2gを22mlのバイアル瓶に入れ、サンプル重量を精秤した後、密封してHS-GCで120℃、5時間加熱処理を行った。そして、ガスクロマトグラフィーで検出された揮発有機物成分のピーク積分面積を算出し、アセトンを標準に重量換算値として、ポリアセタール樹脂成形品の重量当たりの揮発性有機化合物量($\mu\text{g}/\text{g}$)を求めた。

[0158] 実施例1〜4、6〜7、12〜22、26〜30

特定のトリオキサン含有量を有するポリアセタール共重合体100重量部に、酸化防止剤、ホルムアルデヒド抑制剤、加工安定剤、耐熱安定剤、着色剤、耐候(光)安定剤、加工助剤(水)を表1〜表3に示す割合でプリブレンドした後、1ヵ所のベント口を有する30mm径の二軸押出機の主フィード口投入して熔融混合(押出条件:L/D=35、押出し温度=200℃、スクリー回転数=100rpm、ベント真空度=70cm Hg、吐出量=15kg/hr、平均滞留時間=100秒)し、ペレット状の組成物を調製した。このペレット組成物を大気雰囲気下で送風乾燥機を用いて、140℃で3時間の加熱処理を行った。

[0159] これらのペレットを用いて、射出成形機により、所定の試験片を成形し、所定の試験片からのトリオキサン溶出量、揮発性有機化合物量及びホルムアルデヒド発生量の評価を行った。結果を表1〜表3に示す。

[0160] 実施例5、8～11、23

特定のトリオキサン含有量を有するポリアセタール共重合体95重量部に、酸化防止剤、加工安定剤、耐熱安定剤、耐候(光)安定剤、着色剤、加工助剤(水)を表1～表3に示す割合で混合したプリブレンド材を調製し、1ヵ所のベント口を有する30mm径の二軸押出機を用い、プリブレンド材を主フィード口より投入して熔融混合(押出条件:L/D=35、押出し温度=200℃、スクリー回転数=100rpm、ベント真空度=70cmHg、吐出量=15kg/hr、平均滞留時間=100秒)し、更に、同じトリオキサン含有量を有するポリアセタール共重合体の粉粒体5重量部とホルムアルデヒド抑制剤のブレンド材を押出機のベント口後のサイドフィード口よりサイドフィードしてペレット状の組成物を調製した。このペレット組成物を大気雰囲気下で送風乾燥機を用いて、140℃で3時間の加熱処理を行った。

[0161] これらのペレットを用いて、射出成形機により、所定の試験片を成形し、所定の試験片からのトリオキサン溶出量、揮発性有機化合物量及びホルムアルデヒド発生量の評価を行った。結果を表1～表3に示す。

[0162] 実施例24

実施例7で得られたポリアセタール樹脂組成物ペレットを1ヵ所のベント口を有する30mm径の二軸押出機の主フィード口に投入して熔融混合(押出条件:L/D=35、押出し温度=200℃、スクリー回転数=100rpm、ベント真空度=70cmHg、吐出量=15kg/hr)する方法及び140℃で3時間の加熱処理をもう一度繰り返し、総滞留時間=200秒のペレット状の組成物を調製した。

[0163] このペレットを用いて、射出成形機により、所定の試験片を成形し、この試験片からのトリオキサン溶出量、揮発性有機化合物量及びホルムアルデヒド発生量の評価を行った。トリオキサン溶出量は、0.38mg/kgで、ホルムアルデヒド発生量は、乾式=0.08μg/cm²、湿式=0.15μg/cm²、揮発性有機化合物量は2.4μg/gであった。

[0164] 実施例25

実施例7においてホルムアルデヒド抑制剤(c-6)を除いたポリアセタール樹脂組成物ペレットを調製し、このポリアセタール樹脂組成物ペレット100重量部に、0.15重

量部のホルムアルデヒド抑制剤(c-6)をポリエチレン袋に入れブレンドして混合ペレット組成物を得た。この混合ペレット組成物を用いて射出成形機により所定の試験片を形成し、この試験片からのトリオキサン溶出量及びホルムアルデヒド発生量の評価を行った。トリオキサン溶出量は、 0.43mg/kg で、ホルムアルデヒド発生量は、乾式 $=0.01\text{ }\mu\text{g/cm}^2$ 、湿式 $=0.04\text{ }\mu\text{g/cm}^2$ 、揮発性有機化合物量は $2.9\text{ }\mu\text{g/g}$ であった。

[0165] 比較例1〜4

なお、比較のために、高いトリオキサン含有量を有するポリアセタールコポリマー(ポリアセタール共重合体)について、上記と同様にして評価した。結果を表3に示す。

[0166] 実施例および比較例で使用したポリアセタール共重合体(ポリアセタール樹脂コポリマー)、酸化防止剤、ホルムアルデヒド抑制剤、加工安定剤、耐熱安定剤、着色剤、耐候(光)安定剤、加工助剤は以下の通りである。

[0167] 1. ポリアセタール共重合体a

(a-1): ポリアセタール共重合体[トリオキサン含有量 $=99\text{mg/kg}$ 、メルトインデックス $=9\text{g/10分}$]

(a-2): ポリアセタール共重合体[トリオキサン含有量 $=3\text{mg/kg}$ 、メルトインデックス $=9\text{g/10分}$]

(a-3): ポリアセタール共重合体[トリオキサン含有量 $=0.19\text{mg/kg}$ 、メルトインデックス $=9\text{g/10分}$]

(a-4): ポリアセタール共重合体[トリオキサン含有量 $=4\text{mg/kg}$ 、メルトインデックス $=9\text{g/10分}$]

(a-5): ポリアセタール共重合体[トリオキサン含有量 $=290\text{mg/kg}$ 、メルトインデックス $=9\text{g/10分}$]

(a-6): ポリアセタール共重合体[トリオキサン含有量 $=250\text{mg/kg}$ 、メルトインデックス $=9\text{g/10分}$]

[ポリアセタール共重合体の調製法]

[ポリアセタール共重合体(a-1)の調製法]

二軸パドルタイプの連続重合装置に、モノマーとして1, 3-ジオキソラン3.5重量

%及び分子量調整剤として700ppmのメチラルを含有するトリオキサンを連続的に供給し、同時に同じ所へ三フッ化ホウ素のジブチルエーテラートを三フッ化ホウ素として全モノマー量に対して20ppmとなるように連続的に添加して重合を行った。次いで、重合機吐出口より排出された重合物を1000ppmのトリエチルアミン水溶液に投入して触媒失活を行った後、遠心分離、乾燥処理して粗ポリアセタール共重合体を得た。さらに、この粗ポリアセタール共重合体100重量部に対して、酸化防止剤としてトリエチレングリコールビス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]0.1重量部添加した混合物をベントを有する二軸押出機に供給し、樹脂温度210℃でベント真空度20Torrで吸引しながら、トリエチルアミン5重量%を含む水溶液を粗ポリアセタール共重合体100重量部当り3重量部を添加しつつ熔融混練してペレット状の安定化ポリアセタール共重合体(A)を得た。次にオートクレーブ中で、このペレット状の安定化ポリアセタール共重合体100重量部と15%のメタノールを含む水溶液1000重量部とを混合攪拌しつつ100℃で2時間処理を行った後、ペレットを分離して140℃で3時間加熱乾燥してポリアセタール共重合体(a-1)を得た。

[0168] ポリアセタール共重合体(a-1)のヘミホルマル末端基量は1.1mmol/kg、ホルミル末端基量は1.1mmol/kg、不安定末端基量は0.48重量%であった。

[0169] [ポリアセタール共重合体(a-2)の調製法]

保温可能な円筒状の耐圧容器を用い、その内部に下方への推進作用を有する羽根を備えた攪拌軸をゆっくり回転しつつ、その上部より前記安定化ポリアセタール共重合体(A)を1時間当たり100重量部連続的に供給し、筒内に一定の高さで堆積滞留させ、2時間の滞留時間を保って下部より抜き取ると共に、一方、500ppmのトリエチルアミンを含有する水溶液の媒体を下部より800重量部/時で供給して堆積重合体ペレットの間を上部へと流し、筒頂より抜き取った。なお、ポリアセタール共重合体(A)と500ppmのトリエチルアミンを含有する水溶液の媒体とを反対方向に、即ち向流方向に移動せしめる接触処理は130～138℃で行った。次いで、接触処理を行ったペレットを分離して140℃、窒素雰囲気下で3時間加熱乾燥してポリアセタール共重合体(a-2)を得た。

[0170] ポリアセタール共重合体(a-2)のヘミホルマル末端基量は0.8mmol/kg、ホ

ルミル末端基量は0.9mmol/kg、不安定末端基量は0.38重量%であった。

[0171] [ポリアセタール共重合体(a-3)の調製法]

前記安定化ポリアセタール共重合体(A)の滞留時間を7時間にした以外は、ポリアセタール共重合体(a-2)と同様な接触処理及び加熱乾燥処理を行いポリアセタール共重合体(a-3)を得た。

[0172] ポリアセタール共重合体(a-3)のヘミホルマール末端基量は0.7mmol/kg、ホルミル末端基量は0.6mmol/kg、不安定末端基量は0.20重量%であった。

[0173] [ポリアセタール共重合体(a-4)の調製法]

二軸パドルタイプの連続重合装置に、モノマーとして1,3-ジオキソラン3.5重量%及び分子量調整剤として700ppmのメチラールを含有するトリオキサンを連続的に供給し、同時に同じ所へ三フッ化ホウ素のジブチルエーテラートを三フッ化ホウ素として全モノマー量に対して20ppmとなるように連続的に添加して重合を行った。次いで、重合機吐出口より排出された重合物を1000ppmのトリエチルアミン水溶液に投入して触媒失活を行った後、遠心分離、乾燥処理して粗ポリアセタール共重合体を得た。さらに、この粗ポリアセタール共重合体100重量部に対して、酸化防止剤としてトリエチレングリコールビス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]0.3重量部を添加した混合物をベントを有する二軸押出機に供給し、樹脂温度210℃でベント真空度20Torrで吸引しながら、コリンのギ酸塩0.7重量%を含む水溶液を、粗ポリアセタール共重合体100重量部当たり3重量部を添加しつつ熔融混練して、ペレット状の安定化ポリアセタール共重合体(B)を得た。次いで、保温可能な円筒状の耐圧容器を用い、その内部に下方への推進作用を有する羽根を備えた攪拌軸をゆっくり回転しつつ、その上部よりペレット状の安定化ポリアセタール共重合体(B)を1時間当たり100重量部連続的に供給し、筒内に一定の高さで堆積滞留させ、2時間の滞留時間を保って下部より抜き取ると共に一方、水媒体を下部より800重量部/時で供給して堆積重合体ペレットの間を上部へと流し、筒頂より抜き取った。尚、ポリアセタール共重合体(B)と水媒体とを反対方向に、即ち向流方向に移動せしめる接触処理は130-135℃で行った。次いで、接触処理を行ったペレットを分離して140℃、窒素雰囲気下で3時間加熱乾燥してポリアセタール共重合体(a-4)

を得た。

- [0174] ポリアセタール共重合体(a-4)のヘミホルマール末端基量は、0.4mmol/kg、ホルミル末端基量は0.1mmol/kg、不安定末端基量は0.18重量%であった。

[ポリアセタール共重合体(a-5)の調製法]

前記の安定化ポリアセタール共重合体(A)をポリアセタール共重合体(a-5)として用いた。

- [0175] ポリアセタール共重合体(a-5)のヘミホルマール末端基量は、1.2mmol/kg、ホルミル末端基量は、1.2mmol/kg、不安定末端基量は0.50重量%であった。

[ポリアセタール共重合体(a-6)の調製法]

前記の安定化ポリアセタール共重合体(B)をポリアセタール共重合体(a-6)として用いた。

- [0176] ポリアセタール共重合体(a-6)のヘミホルマール末端基量は、0.5mmol/kg、ホルミル末端基量は、0.2mmol/kg、不安定末端基量は0.19重量%であった。

- [0177] なお、ポリアセタール共重合体中のトリオキサン含有量は、ポリアセタールコポリマー1gをヘキサフルオロイソプロパノール(HFIP)10mLに溶解し、アセトン40mLに再沈処理を行い、そのアセトン溶液中のトリオキサンをGC/MS法により定量し、ポリアセタールコポリマーに対するトリオキサン含有量(mg/kg)を求めた。

- [0178] さらに、ポリアセタール共重合体のヘミホルマール末端基量、ホルミル末端基量及び不安定末端基量は、以下のようにして求めた。

- [0179] [ヘミホルマール末端基量]

ヘミホルマール末端基量は、通常、H-NMR測定により求められ、特開2001-11143号公報に記載の方法を用いて定量した。

- [0180] [ホルミル末端基量]

ホルミル末端基(HCO-)量は、前記ヘミホルマール末端基と同様に、通常、H-NMR測定によりホルミルオキシ末端基(HCOO-)量として求められ、特開2001-11143号公報に記載の方法を用いてヘミホルマール末端基と同時に定量した。

- [0181] [不安定末端基量]

不安定末端基量は、ポリアセタール共重合体1gを、0.5%(体積%)の水酸化アン

モニウムを含む50% (体積%) メタノール水溶液100mlとともに耐圧密閉容器に入れ、180℃で45分間加熱処理した後、冷却開封して得られる溶液中に分解溶出したホルムアルデヒド量を定量し、ポリアセタール共重合体に対する重量%として求めた。

[0182] 上記メルトインデックスは、ASTM-D1238に準じ、190℃、2169gの条件下で求めた値(g/10分)である。

[0183] 2. 酸化防止剤b

(b-1): ペンタエリスリールテトラキス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]

(b-2): トリエチレングリコールビス[3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]。

[0184] 3. ホルムアルデヒド抑制剤c

(c-1): メラミン

(c-2): ベンゾグアナミン

(c-3): CTU-グアナミン[味の素ファインテクノ(株)製]

(c-4): ビウレア

(c-5): アラントイン

(c-6): 8, 12-エイコサジエン二酸ヒドラジド[アミキュアUDH、味の素ファインテクノ(株)製]

(c-7): 1, 3-ビス(2-ヒドラジノカルボニルエチル)-5-イソプロピルヒダントイン[アミキュアVDH、味の素ファインテクノ(株)製]

(c-8): セバシン酸ジヒドラジド

(c-9): ドデカン二酸ジヒドラジド

(c-10): クレアチニン

(c-11): ナイロン6-66-610[Elvamide 8063R、デュポン(株)製]

(c-12): ナイロン66[ポリプラナイロン66(ポリプラスチックス(株)製)の深冷粉碎品、平均粒子径3 μ m]。

[0185] 4. 加工安定剤d

(d-1): エチレンビスステアリルアミド

(d-2): エチレングリコールジステアリン酸エステル

(d-3): グリセリンモノステアレート。

[0186] 5. 耐熱安定剤(有機カルボン酸金属塩、アルカリ土類金属塩)e

(e-1): 12-ヒドロキシステアリン酸カルシウム

(e-2): 酸化マグネシウム

(e-3): クエン酸カルシウム

(e-4): ステアリン酸カルシウム。

[0187] 6. 着色剤f

(f-1): カーボンブラック(アセチレンブラック)。

[0188] 7. 耐候(光)安定剤g

(g-1): 2-[2'-ヒドロキシ-3', 5'-ビス(α , α -ジメチルベンジル)フェニル]ベンゾトリアゾール。

[0189] (g-2): ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート。

[0190] 8. 加工助剤h

(h-1): 蒸留水。

[0191] [表1]

表 1

	実施例									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ポリアクリル共重合体 a (重量部)	a-1 100	a-2 100	a-2 100	a-2 100	a-3 100	a-2 100	a-2 100	a-3 100	a-2 100	a-2 100
酸化防止剤 b (重量部)	b-1 0.3	b-2 0.3	b-2 0.3	b-2 0.3	b-2 0.3	b-2 0.3	b-2 0.3	b-2 0.3	b-2 0.3	b-2 0.3
ホスフィン化合物抑制剤 c (重量部)	c-1 0.03	c-2 1.0	c-3 0.3	c-4 0.15	c-4 0.1	c-5 0.15	c-6 0.15	c-6 0.1	c-7 0.1	c-8 0.1
加工安定剤 d (重量部)	d-1 0.2	d-1 0.2	d-1 0.2	d-1 0.2	d-1 0.2	d-1 0.2	d-1 0.2	d-1 0.2	d-1 0.2	d-1 0.2
耐熱安定剤 e (重量部)	e-1 0.1	e-1 0.1	e-1 0.1	e-2 0.03	e-1 0.03	e-2 0.03	e-3 0.03	e-3 0.03	e-3 0.03	e-3 0.03
着色剤 f (重量部)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
耐候(光)安定剤 g (重量部)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
加工助剤 h-1 (重量部)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
トリオクチル溶出量 (mg/kg)	3.60	0.45	0.44	0.43	0.13	0.43	0.41	0.05	0.40	0.43
ホスフィン化合物発生量 乾式(μg/cm ²)	2.25	0.14	0.17	0.04	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02	0.03
ホスフィン化合物発生量 湿式(μg/cm ²)	0.84	0.13	0.19	0.09	0.07	0.08	0.06	0.05	0.06	0.08
揮発性有機化合物量 (μg/g)	9.0	5.3	4.2	3.0	2.1	3.1	2.7	2.0	2.8	2.8

[0192] [表2]

表 2

	実施例									
	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
ポリイソブレン共重合体 a (重量部)	a-3 100	a-2 100	a-2 100	a-2 100	a-2 100	a-2 100	a-2 100	a-2 100	a-2 100	a-2 100
酸化防止剤 b (重量部)	b-2 0.3	b-2 0.3	b-2 0.3	b-2 0.3	b-2 0.3	b-2 0.3	b-1 0.3	b-1 0.3	b-1 0.03	b-1 0.03
紫外線吸収剤 c (重量部)	c-9 0.1	c-3 0.15	c-4 0.15	c-6 0.15	c-10 0.2	c-11 0.05	c-2 1.0	c-3 0.5	c-2 1.0	c-3 0.5
加工安定剤 d (重量部)	d-3 0.2	d-1 0.2	d-1 0.2	d-1 0.2	d-1 0.2	d-2 0.1	d-1 0.2	d-1 0.2	d-1 0.2	d-1 0.2
耐熱安定剤 e (重量部)	e-3 0.03	e-1 0.1	e-3 0.03	e-3 0.03	e-1 0.1	e-3 0.03	e-1 0.1	e-1 0.1	e-1 0.1	e-1 0.1
着色剤 f (重量部)	-	-	-	-	-	-	f-1 0.5	f-1 0.5	-	-
耐候(光)安定剤 g (重量部)	-	-	-	-	-	-	-	-	g-1 g-2 0.4 0.2	g-1 g-2 0.4 0.2
加工助剤 h-1 (重量部)	-	2	2	2	-	-	-	-	-	-
トリブチル鉛溶出量 (mg/kg)	0.08	0.40	0.35	0.32	0.43	0.45	0.43	0.44	0.44	0.45
トリブチル鉛発生量 乾式 (μg/cm ²)	0.03	0.15	0.02	0.01	0.07	2.78	0.18	0.21	0.32	0.38
トリブチル鉛発生量 湿式 (μg/cm ²)	0.07	0.17	0.06	0.05	0.08	0.39	0.19	0.22	0.27	0.39
揮発性有機化合物量 (μg/g)	2.1	2.9	2.8	2.5	3.0	3.2	4.7	3.2	4.9	4.2

[0193] [表3]

表 3

	実施例										比較例			
	21	22	23	26	27	28	29	30	1	2	3	4		
ポリアール共重合体 a (重量部)	a-3 100	a-3 100	a-2 100	a-4 100	a-4 100	a-4 100	a-4 100	a-4 100	a-5 100	a-5 100	a-6 100	a-6 100		
酸化防止剤 b (重量部)	b-1 0.03	b-1 0.03	b-1 0.03	b-2 0.1	b-2 0.1	b-2 0.1	b-2 0.1	b-2 0.1	b-1 0.3	b-2 0.3	b-2 0.1	b-2 0.1		
紫外線吸収剤 c (重量部)	c-4 0.15	c-6 0.15	c-8 0.15	c-2 0.5	c-3 0.3	c-5 0.1	c-8 0.07	c-6 c-12 0.07 0.05	c-1 0.03	c-8 0.05	c-2 0.5	c-8 0.07		
加工安定剤 d (重量部)	d-1 0.2	d-1 0.2	d-1 0.2	d-1 0.2	d-1 0.2	d-3 0.2	d-2 0.2	d-2 0.2	d-1 0.2	d-1 0.2	d-1 0.2	d-2 0.2		
耐熱安定剤 e (重量部)	e-2 0.03	e-3 0.03	e-3 0.03	e-1 0.1	e-4 0.1	e-4 0.1	e-4 0.1	e-3 0.1	e-1 0.1	e-1 0.1	e-1 0.1	e-4 0.1		
着色剤 f (重量部)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
耐候(光)安定剤 g (重量部)	g-1 g-2 0.4 0.2	g-1 g-2 0.4 0.2	g-1 g-2 0.4 0.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
加工助剤 h-1(重量部)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
トリブチル溶出量 (mg/kg)	0.06	0.07	0.09	0.48	0.47	0.45	0.41	0.43	14.3	14.1	14.5	14.6		
紫外線吸収剤発生量 乾式(μg/cm ²)	0.09	0.08	0.07	0.11	0.13	0.06	0.04	0.02	3.13	4.05	0.13	0.05		
紫外線吸収剤発生量 湿式(μg/cm ²)	0.14	0.13	0.11	0.13	0.16	0.10	0.07	0.05	1.84	0.41	0.15	0.09		
揮発性有機化合物量 (μg/g)	2.5	2.3	3.7	4.7	4.2	3.0	2.9	2.8	17.9	18.2	19.5	19.2		

表より明らかなように、比較例に比べて、実施例の成形品では、成形品からのトリオキサンの熱水溶出量及び揮発性有機化合物量が著しく少ない。また、ホルムアルデヒド抑制剤を併用しているために、成形品からのホルムアルデヒドの発生量も著しく少ない。

請求の範囲

- [1] ポリアセタール樹脂と、酸化防止剤、ホルムアルデヒド抑制剤、加工安定剤及び耐熱安定剤から選択された少なくとも一種の安定剤とで構成されたポリアセタール樹脂組成物であって、前記ポリアセタール樹脂中のトリオキサン含有量が100ppm以下であるポリアセタール樹脂組成物。
- [2] トリオキサン含有量が50ppm以下である請求項1記載のポリアセタール樹脂組成物。
- [3] トリオキサン含有量が10ppm以下である請求項1記載のポリアセタール樹脂組成物。
- [4] ポリアセタール樹脂が、溶媒処理及び／又は加熱処理によりトリオキサン含有量が低減されたポリアセタール樹脂である請求項1記載のポリアセタール樹脂組成物。
- [5] ポリアセタール樹脂が、ポリアセタール樹脂に対する貧溶媒による溶媒処理、及び加熱処理から選択された少なくとも1つの処理によりトリオキサン含有量が低減されたポリアセタール樹脂である請求項4記載のポリアセタール樹脂組成物。
- [6] 溶媒処理が、ポリアセタール樹脂に対する貧溶媒であり、かつトリオキサンに対する良溶媒である請求項5記載のポリアセタール樹脂組成物。
- [7] 加熱処理が、空気通気加熱処理、不活性ガス通気加熱処理、加熱水蒸気処理、及び真空加熱処理から選択された少なくとも1種の加熱処理である請求項4記載のポリアセタール樹脂組成物。
- [8] ポリアセタール樹脂が、80℃以上の加熱下での水媒体又はアルコール含有水媒体処理によりトリオキサン含有量が低減されたポリアセタール共重合体である請求項4記載のポリアセタール樹脂組成物。
- [9] ポリアセタール樹脂が、80℃以上の加熱下での塩基性水媒体処理によりトリオキサン含有量が低減されたポリアセタール共重合体である請求項4記載のポリアセタール樹脂組成物。
- [10] ポリアセタール樹脂が、ヘミホルマール末端基量が1.2mmol/kg以下であり、ホルミル基末端基量が1.2mmol/kg以下であるポリアセタール共重合体である請求項1記載のポリアセタール樹脂組成物。

- [11] ポリアセタール樹脂が、不安定末端基量が0.5重量%以下であるポリアセタール共重合体である請求項1記載のポリアセタール樹脂組成物。
- [12] 酸化防止剤が、ヒンダードフェノール系化合物およびヒンダードアミン系化合物から選択された少なくとも1種で構成されている請求項1記載のポリアセタール樹脂組成物。
- [13] ホルムアルデヒド抑制剤が、塩基性窒素化合物、活性メチレン基含有化合物、およびポリフェノール化合物から選択され、かつ活性水素原子を有する少なくとも1種の化合物で構成されている請求項1記載のポリアセタール樹脂組成物。
- [14] ホルムアルデヒド抑制剤が、アミノトリアジン系化合物、グアニジン系化合物、尿素系化合物、ヒドラジン系化合物、アミノ酸系化合物、アミノアルコール系化合物、イミド系化合物、イミダゾール系化合物及びアミド系化合物から選択された少なくとも1種の塩基性窒素化合物で構成されている請求項1記載のポリアセタール樹脂組成物。
- [15] ホルムアルデヒド抑制剤が、メラミン系化合物、グアナミン系化合物、クレアチニン系化合物、ビウレア系化合物、環状尿素系化合物、カルボン酸ヒドラジド系化合物、及びポリアミド系化合物から選択された少なくとも1種の塩基性窒素化合物で構成されている請求項1記載のポリアセタール樹脂組成物。
- [16] 加工安定剤が、長鎖脂肪酸又はその誘導体、ポリオキシアルキレングリコール及びシリコーン系化合物から選択された少なくとも1種である請求項1記載のポリアセタール樹脂組成物。
- [17] 耐熱安定剤が、有機カルボン酸又は有機カルボン酸金属塩、アルカリ又はアルカリ土類金属化合物、ホスフィン系化合物、ハイドロタルサイト及びゼオライトから選択された少なくとも1種である請求項1記載のポリアセタール樹脂組成物。
- [18] トリオキサン含有量が100ppm以下であるポリアセタール共重合体と、酸化防止剤と、ホルムアルデヒド抑制剤と、加工安定剤と、耐熱安定剤とで構成されたポリアセタール樹脂組成物であって、前記ポリアセタール共重合体100重量部に対して、酸化防止剤0.005〜3重量部、ホルムアルデヒド抑制剤0.001〜20重量部、加工安定剤0.01〜5重量部、および耐熱安定剤0.001〜5重量部の割合で含む請求項1記載のポリアセタール樹脂組成物。

- [19] さらに、耐候(光)安定剤、耐衝撃性改良剤、光沢性制御剤、摺動性改良剤、着色剤及び充填剤から選択された少なくとも一種の添加剤を含む請求項1記載のポリアセタール樹脂組成物。
- [20] 耐候(光)安定剤が、ベンゾトリアゾール系化合物、ベンゾフェノン系化合物、芳香族ベンゾエート系化合物、シアノアクリレート系化合物、シュウ酸アニリド系化合物、ヒドロキシフェニルー1, 3, 5-トリアジン系化合物、およびヒンダードアミン系化合物から選択された少なくとも1種である請求項19記載のポリアセタール樹脂組成物。
- [21] 耐衝撃性改良剤が、熱可塑性ポリエステル、熱可塑性ポリウレタン、アクリル系コアシェルポリマー、及びスチレン系エラストマーから選択された少なくとも1種である請求項19記載のポリアセタール樹脂組成物。
- [22] 光沢性制御剤が、アクリル系樹脂及びスチレン系樹脂から選択された少なくとも1種である請求項19記載のポリアセタール樹脂組成物。
- [23] 摺動性改良剤が、オレフィン系ポリマー、シリコン系樹脂及びフッ素系樹脂から選択された少なくとも1種である請求項19記載のポリアセタール樹脂組成物。
- [24] トリオキサン含有量が100ppm以下であるポリアセタール共重合体のペレットと、少なくともホルムアルデヒド抑制剤又はホルムアルデヒド抑制剤を含むマスターバッチとが共存している請求項1記載のポリアセタール樹脂組成物。
- [25] 請求項1記載のポリアセタール樹脂と、少なくともホルムアルデヒド抑制剤とを、脱揮口を有する押出機で熔融混合するポリアセタール樹脂組成物の製造方法であって、前記熔融混合過程において、水及びアルコール類から選択された少なくとも1種の加工助剤を添加し、前記脱揮口から揮発成分を脱揮除去するポリアセタール樹脂組成物の製造方法。
- [26] 請求項1記載のポリアセタール樹脂と、酸化防止剤、ホルムアルデヒド抑制剤、加工安定剤及び耐熱安定剤から選択された少なくとも一種の安定剤とを混合するポリアセタール樹脂組成物の製造方法であって、少なくともホルムアルデヒド抑制剤を押出機のサイドフィード口からフィードして混合するポリアセタール樹脂組成物の製造方法。
- [27] 請求項1記載のポリアセタール樹脂とホルムアルデヒド抑制剤とを押出機で熔融混

合するポリアセタール樹脂の製造方法であって、平均滞留時間が300秒以下であるポリアセタール樹脂組成物の製造方法。

- [28] 請求項1記載のポリアセタール樹脂と、酸化防止剤、ホルムアルデヒド抑制剤、加工安定剤及び耐熱安定剤から選択された少なくとも一種の安定剤とを押出機により熔融混合し、押出してペレットを調製した後、さらに、得られたペレット状組成物に対して、溶媒処理及び／又は加熱処理を行うポリアセタール樹脂組成物の製造方法。
- [29] 請求項1記載のポリアセタール樹脂組成物で構成されたポリアセタール樹脂成形品。
- [30] 蒸留水で2時間還流加熱抽出処理したときのトリオキサン溶出量が、成形品1kg当たり10mg以下である請求項29記載のポリアセタール樹脂成形品。
- [31] 蒸留水で2時間還流加熱抽出処理したときのトリオキサン溶出量が、成形品1kg当たり5mg以下である請求項29記載のポリアセタール樹脂成形品。
- [32] 蒸留水で2時間還流加熱抽出処理したときのトリオキサン溶出量が、成形品1kg当たり1mg以下である請求項29記載のポリアセタール樹脂成形品。
- [33] (1)温度80℃で24時間密閉空間で保存した時、発生ホルムアルデヒド量が成形品の表面積1cm²当たり1.0μg以下、及び／又は(2)温度60℃、飽和湿度の密閉空間で3時間保存した時、発生ホルムアルデヒド量が成形品の表面積1cm²当たり1.2μg以下である請求項29記載のポリアセタール樹脂成形品。
- [34] 120℃、5時間の加熱条件下で発生する揮発性有機化合物量がアセトン換算値で成形品1g当たり15μg以下である請求項29記載のポリアセタール樹脂成形品。
- [35] 120℃、5時間の加熱条件下で発生する揮発性有機化合物量がアセトン換算値で成形品1g当たり10μg以下である請求項29記載のポリアセタール樹脂成形品。
- [36] 120℃、5時間の加熱条件下で発生する揮発性有機化合物量がアセトン換算値で成形品1g当たり5μg以下である請求項29記載のポリアセタール樹脂成形品。
- [37] 成形品が、食品用部品、自動車部品、電気・電子部品、建材・配管部品、生活・化粧品用部品、医用部品、及び写真用部品から選択された少なくとも1種である請求項29記載のポリアセタール樹脂成形品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/015717

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L59/00, C08K3/00, C08K5/00, C08J5/00//C08L59:00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L59/00, C08K3/00, C08K5/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI (L)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2004-204167 A (Polyplastics Co., Ltd.), 22 July, 2004 (22.07.04), Claims; Par. No. [0254] (Family: none)	1-37
X Y	JP 2000-119356 A (Polyplastics Co., Ltd.), 25 April, 2000 (25.04.00), Claim (Family: none)	1-12, 16-24 13-15, 25-37
X Y	JP 2002-97240 A (Asahi Kasei Corp.), 02 April, 2002 (02.04.02), Claims (Family: none)	1-12, 16-24 13-15, 25-37

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
22 February, 2005 (22.02.05)

Date of mailing of the international search report
22 March, 2005 (22.03.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/015717

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 1-153711 A (Ube Industries, Ltd.), 15 June, 1989 (15.06.89), Claims (Family: none)	1-12,16-24 13-15,25-37
X Y	JP 7-228649 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 29 August, 1995 (29.08.95), Claims (Family: none)	1-12,16-24 13-15,25-37
X Y	JP 5-17547 A (Toray Industries, Inc.), 26 January, 1993 (26.01.93), Claims (Family: none)	1-12,16-24 13-15,25-37
X Y	JP 5-70538 A (Toray Industries, Inc.), 23 March, 1993 (23.03.93), Claims (Family: none)	1-12,16-24 13-15,25-37
Y	JP 10-237269 A (Polyplastics Co., Ltd.), 08 September, 1998 (08.09.98), Claims (Family: none)	13-15,25-37
Y	JP 11-335519 A (Polyplastics Co., Ltd.), 07 December, 1999 (07.12.99), Claims (Family: none)	13-15,25-37
Y	JP 11-140272 A (Polyplastics Co., Ltd.), 25 May, 1999 (25.05.99), Claims (Family: none)	13-15,25-37

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L59/00、C08K3/00、C08K5/00、C08J5/00//C08L59:00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L59/00、C08K3/00、C08K5/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI (L)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, X	J P 2004-204167 A (ポリプラスチックス株式会社)、2004.07.22、特許請求の範囲、【0254】 (ファミリーなし)	1-37
X	J P 2000-119356 A (ポリプラスチックス株式会社)、2000.04.25、特許請求の範囲	1-12、16-24
Y	(ファミリーなし)	13-15、25-37
X	J P 2002-97240 A (旭化成株式会社) 2002.04.02、特許請求の範囲	1-12、16-24

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22.02.2005

国際調査報告の発送日

22.03.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 邦彦

4 J

8215

電話番号 03-3581-1101 内線 6825

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	(ファミリーなし)	13-15、25-37
X	J P 1-153711 A (宇部興産株式会社) 1989. 06. 15、特許請求の範囲	1-12、16-24
Y	(ファミリーなし)	13-15、25-37
X	J P 7-228649 A (旭化成工業株式会社) 1995. 08. 29、特許請求の範囲	1-12、16-24
Y	(ファミリーなし)	13-15、25-37
X	J P 5-17547 A (東レ株式会社) 1993. 01. 26、特許請求の範囲	1-12、16-24
Y	(ファミリーなし)	13-15、25-37
X	J P 5-70538 A (東レ株式会社) 1993. 03. 23、特許請求の範囲	1-12、16-24
Y	(ファミリーなし)	13-15、25-37
Y	J P 10-237269 A (ポリプラスチックス株式会社) 1998. 09. 08、特許請求の範囲 (ファミリーなし)	13-15、25-37
Y	J P 11-335519 A (ポリプラスチックス株式会社) 1999. 12. 07、特許請求の範囲 (ファミリーなし)	13-15、25-37
Y	J P 11-140272 A (ポリプラスチックス株式会社) 1999. 05. 25、特許請求の範囲 (ファミリーなし)	13-15、25-37